ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(Section de physique, chimie et toxicologie.)

LOIS
DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES

PAR

OUVRARD (LÉON-VICTOR-RENÉ)
Docteur ès-sciences physiques,
Pharmacien de 1re classe.



PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1889



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

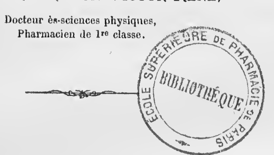
(Section de physique, chimie et toxicologie.)

LOIS
DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES

PAR

OUVRARD (Léon-Victor-René)

Docteur ès-sciences physiques,
Pharmacien de 1re classe.



PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, Successeur de A. Parent
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1889

CONCOURS D'AGREGATION

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE

Juges du Concours :

Président : M. RICHE.
Juges : MM. JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN.
QUESNEVILLE.

Juges suppléants :

MM. PRUNIER.
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
CHASTAING.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. BÉHAL.
GAUTIER.
LAFONT.
LEIDIÉ.
MM. OUVRARD.
PATEIN.
KLOBB.

LOIS

DES DOUBLES DÉCOMPOSITONS CHIMIQUES



INTRODUCTION

L'étude des causes qui modifient l'affinité des corps les uns pour les autres, est un des points les plus importants de la chimie. De toutes les circonstances pouvant produire ces modifications, une des plus intéressantes est certainement le phénomène des doubles décompositions.

Depuis l'époque où la notion des affinités s'est introduite dans la chimie, les esprits les plus élevés se sont préoccupés de cette recherche, et ont émis des théories souvent ingénieuses, toujours intéressantes à étudier.

Dans l'étude qui va suivre, nous allons passer successivement en revue les plus importants travaux se rapportant à ce genre de recherches.

Nous indiquerons sommairement la façon dont on concevait l'affinité du temps de Bergman, quelles étaient les vues de cet habile expérimentateur, et comment il a essayé d'expliquer le phénomène des décompositions chimiques par sa théorie des *affinités électives*.

Ensuite, nous étudierons d'une façon plus complète, les travaux si importants de Berthollet, développés dans son ouvrage sur la *Statique chimique*, qui ont fait époque dans l'histoire de la chimie : nous verrons comment il a fait disparaître de la science, l'idée inexacte de la constance des affinités, qu'admettait Bergman, en

montrant qu'elles sont non seulement relatives, mais variables ; comment il montra que si l'on veut prévoir le sens du phénomène dans les décompositions, il faut tenir compte de certaines indications physiques, dont le rôle avait été méconnu avant lui et qui exercent la plus grande influence sur les doubles décompositions chimiques.

Nous verrons que Gay-Lussac et Thénard combattirent ce que les idées de Berthollet avaient de trop absolu, et comment, à la suite de ces travaux, Dumas modifia les lois de Berthollet dans leur énoncé, en leur donnant la forme qu'elles ont conservée jusqu'à notre époque.

Nous énumérerons ensuite les recherches d'un certain nombre d'expérimentateurs, tels que Dulong, Malaguti, Gladstone, etc., ayant pour but d'élucider l'importante question des coefficients de partage dans les doubles décompositions incomplètes.

Enfin, après avoir montré que les lois de Berthollet sont insuffisantes pour rendre compte de la totalité des faits, nous ferons voir comment M. Berthelot s'est livré à des recherches approfondies des réactions qui contredisent ces lois, et comment il est arrivé par l'étude thermique des phénomènes, à nous faire pénétrer dans toutes les complications qu'entraînent fréquemment les doubles décompositions.

Nous avons adopté pour cette deuxième partie la division adoptée par M. Berthelot dans *Essai de mécanique chimique*, étudiant d'abord les conséquences principales du principe du travail maximum, ensuite les déplacements réciproques des acides, puis des bases, et enfin les doubles décompositions proprement dites.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I

Les phénomènes purement chimiques ont été longtemps confondus avec les phénomènes physiques tels que la fusion, la dissolution, etc,, qui déterminent les changements d'état des corps composés.

Il semble que Boerhaave soit le premier qui ait fait cette distinction. Pour lui, la combinaison était due à une force en vertu de laquelle les corps de nature différente s'attirent et restent liés l'un à l'autre. La combinaison était une union facilitée par la chaleur ou toute autre cause, mais bien distincte du phénomène physique qui s'accomplit en même temps.

Geoffroy avait eu l'idée des affinités électives, d'après ces quelques lignes de sa Table des rapports observés entre les diverses substances : « Toutes les fois que deux substances qui ont quelque disposition à se joindre l'une à l'autre se trouvent unies ensemble, s'il en survient une troisième qui ait plus de rapports avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre. »

Geoffroy donna un tableau des affinités des corps les uns pour les autres. D'ailleurs il n'avait accompagné sa

table d'aucune explication ; il s'était borné à en faire l'application à la préparation du sublimé corrosif par plusieurs procédés et d'une manière assez heureuse.

En 1775, Bergman, dans son ouvrage sur les *Affinités électives*, reprit cette idée de mesurer les affinités. Il attira l'attention sur les causes des phénomènes chimiques, dans lesquels il distingue l'attraction des molécules similaires, ou *attraction d'agrégation* et l'attraction des molécules hétérogènes, ou *attraction de composition*. Quand celle-ci s'exerce de manière qu'une substance en déplace une autre dans un composé, elle prend le nom d'attraction *élective simple*, si elle s'exerce entre deux composés dont les éléments puissent s'échanger réciproquement, elle prend le nom d'attraction *élective double*.

Bergman paraît considérer les affinités comme des forces déterminées, absolues, mais dont les effets peuvent être modifiés par certaines causes dont il apprécie l'influence d'une manière assez nette.

La première de ces causes, il la trouve dans la différence de volatilité des substances en présence. Bergman conçoit que la différence d'affinité de deux substances pour une troisième à une température donnée, peut être plus que compensée, à une température supérieure, par une différence de volatilité en faveur de la substance qui avait moins d'affinité que l'autre, mais plus de fixité.

Avant Bergman, on confondait les résultats des simples déplacements avec ceux des doubles décompositions proprement dites Ainsi les alcalis ont plus d'affinité que la chaux pour les acides, puisqu'ils la séparent du gypse, « cependant, disait-on, si on dissout la craie dans l'acide nitrique et qu'on traite la liqueur par le sulfate de potasse (tartre vitriolé), le gypse se régénère aussitôt, preuve que la matière calcaire manifeste ici une plus grande puissance. »

Bergman remarque avec raison que les deux circonstances sont très différentes, puisque dans l'une, trois substances sont en présence, et que dans l'autre il y en a quatre. Il explique la production du gypse dans le mélange de nitrate de chaux et de sulfate de potasse, d'après les affinités électives doubles en concevant que la somme des deux affinités divellentes l'emporte sur celle des affinités quiescentes.

Bergman a donné des tables d'attractions électives simples dans lesquelles l'ordre relatif des affinités des bases pour les acides est à peu près exact ; cependant il admettait que l'ordre des affinités des bases est toujours le même quand l'acide change ; par exemple, de ce que les sulfates alcalins précipitent par une dissolution de baryte, il en conclut que le baryte jouit d'une plus grande affinité que la potasse, pour tous les acides, comme l'acide chlorhydrique.

C'est à Kirwan que l'on doit la notion des affinités *quiescentes*, incapables de déranger l'équilibre résultant de l'union d'une base et d'un acide, et des affinités *divellentes* qui tendent à amener le sel à un état plus stable par double décomposition.

Fourcroy envisagea les attractions *superflues* et les attractions *nécessaires*. Toutes les fois que deux sels différents l'un de l'autre par leur acide et leur base, se décomposent réciproquement, il se fait un double échange de base et d'acide et il y a une double attraction élective. Cette attraction peut être considérée comme superflue ou comme nécessaire ; elle est superflue lorsque la base de celui des sels que l'on prend pour en décomposer un autre, a plus d'attraction avec l'acide de ce dernier que n'en a la sienne propre ; elle est nécessaire au contraire, lorsque ni l'acide ni la base du sel employé à la décomposition d'un autre, ne pouvant l'opérer, la réunion de

leur action simultanée est indispensable pour faire réussir cette décomposition.

Fourcroy essaya aussi d'assigner pour exprimer chaque attraction chimique des nombres pouvant s'accorder avec l'observation, de sorte que la somme des attractions divellentes l'emportât sur celle des attractions quiescentes. Mais cet essai était fort vague et incertain.

II. — Statique chimique.

Les choses en étaient là, lorsqu'apparut en 1803 le grand ouvrage de Berthollet intitulé : « Statique chimique ». Dans ce traité qui eut un grand retentissement, l'auteur cherche à rattacher toutes les réactions à des causes purement physiques.

Ayant reconnu qu'un grand nombre de réactions sont réglées par des conditions simples comme l'insolubilité, capable de déterminer la séparation des produits, il crut que cette cause physique agissait seule, et que la notion d'affinité élective pouvait être supprimée.

Affinité et cohésion. — L'attraction mutuelle des molécules est appelée *affinité*, pour en faire la distinction avec l'attraction astronomique.

Le premier effet de l'affinité, prise ainsi dans son sens le plus large, est de produire la cohérence de toutes les parties d'un corps ; l'effet de l'affinité réciproque de ces différentes parties est ce que Berthollet désigne sous le nom de force de *cohésion*, force opposée à toutes celles qui tendent à faire entrer dans une autre combinaison les parties qu'elle tend au contraire à réunir.

La cohésion joue presque toujours un rôle prépondérant, mais les affinités qui lui sont opposées peuvent la

vaincre et produire la dissolution. Ainsi quand un liquide agit sur un solide, sa force de dissolution peut produire la liquéfaction du solide, si elle l'emporte sur la force de cohésion de ce dernier. La dissolution, la précipitation, la cristallisation, dépendent avant tout de l'énergie de la cohésion, opposée à l'affinité du liquide pour le solide.

Ces deux forces, affinité et cohésion, peuvent produire des résultats entre lesquels on peut établir des distinctions, mais qui, selon Berthollet, ne doivent pas être attribués à deux affinités dont l'une serait chimique, et l'autre, la cohésion, serait dérivée des lois physiques.

Il regarde la cohésion comme une force qui existe avant la formation des composés sur lesquels elle agit :

« Les effets de la force de cohésion n'ont pu échapper à l'attention des chimistes ; mais ils ne l'ont considérée que comme une qualité des corps actuellement solides, de sorte que l'état solide n'existant plus, ils ont regardé la cohésion comme détruite : la force de cohésion n'exerce pas seulement sa puissance dans les corps qui sont actuellement solides, mais avant ce terme ; c'est elle qui préexistant à cet état, le réalise. »

L'action réciproque qui tend à réunir les parties d'une substance, peut être surmontée par une force dissolvante, et son énergie diminue à mesure que la quantité du dissolvant augmente, ou que son action est accrue par la chaleur ; au contraire, elle augmente si les circonstances précédentes s'affaiblissent, et elle reproduit enfin des effets qui sont dus à sa prépondérance : de là toutes les séparations et précipitations qui ont lieu dans un liquide, et qui sont dues à la formation d'un solide.

Si les molécules d'un corps possèdent une affinité dominante, il est indispensable pour que cette affinité existe, qu'il y ait un autre corps vis-à-vis duquel elle

s'exerce, ce qui suppose une disposition analogue dans ce dernier corps. Il en résulte que les propriétés caractéristiques du deuxième composé doivent être regardées comme antagonistes de celles du premier, puisqu'elles les font disparaître par la saturation.

L'affinité est proportionnelle aux quantités des corps en présence. Il s'en suit donc que l'action d'une substance diminue en raison de la saturation qu'elle éprouve.

Action réciproque des acides et des alcalis. — Voyons ce qu'il dit sur la saturation des acides et des alcalis :

« Je considère d'abord comme un attribut général, cette propriété corrélative des acides et des alcalis de se saturer mutuellement, et comme cette saturation réciproque est un effet immédiat de leur affinité, elle doit en être regardée comme la mesure, si l'on prend en considération les quantités respectives qui sont nécessaires pour produire cet effet. D'où il suit que les affinités des acides pour les alcalis, ou des alcalis pour les acides, sont proportionnelles à leur capacité de saturation.

« J'établis en conséquence, que lorsque plusieurs acides agissent sur une base alcaline, l'action de l'un des acides ne l'emporte pas sur celle des autres, de manière à former une combinaison isolée, mais chacun des acides a dans l'action une part qui est déterminée par sa capacité de saturation et par sa quantité ; je désigne ce rapport composé par la dénomination de *masse chimique ;* je dis donc que chacun des acides qui se trouvent en concurrence avec une base alcaline agit en raison de sa masse ; et pour déterminer les masses, je compare les capacités de saturation, soit de tous les acides avec une base, soit de toutes les bases avec un acide. »

Ainsi il suppose que la capacité de saturation des acides se mesure par la quantité de chacun d'eux qui est

nécessaire pour saturer un poids donné d'alcali; cette grandeur exprime en même temps l'énergie respective de leur affinité. Donc cette affinité est en raison inverse des quantités pondérales nécessaires pour neutraliser une même quantité d'une base donnée.

Un acide est donc d'autant plus puissant qu'à poids égal il peut saturer une plus grande quantité d'alcali.

Nous avons dit que Bergman et d'autres chimistes admettaient que quand on faisait réagir soit un acide ou une base sur un sel, soit deux sels l'un sur l'autre, il se manifestait des affinités électives de l'un des acides pour l'une des bases et réciproquement, et que ces affinités déterminaient la nature des combinaisons qui prenaient naissance.

Berthollet n'admet pas l'existence de l'affinité élective; voici comment il apprécie cette manière de voir :

« Pour expliquer les combinaisons qui se forment dans le concours de deux acides avec une base, et celles qui se produisent par l'action de deux acides et de deux bases, on a supposé une affinité élective qui, par sa graduation, substitue une substance à une autre dans une combinaison, et qui dans l'action réciproque de quatre substances détermine deux combinaisons qui s'isolent.

Cette supposition ne peut point se concilier avec la loi genérale des combinaisons; mais la considération des deux effets distincts de l'affinité en tant qu'elle produit les combinaisons et qu'elle est le principe de la force de cohésion, m'a paru suffire à l'explication de tous les faits qu'on attribue à l'affinité élective et à l'action des doubles affinités. »

Il cherche ensuite à faire comprendre comment la cohésion peut agir sur les corps solides même avant qu'ils ne soient formés.

Il compare ce fait, aux variations des coefficients de

dilatation des gaz et des liquides, au voisinage de leur point de liquéfaction ou de volatilisation.

Si le coefficient de dilatation d'un gaz, par exemple, subit dans ce cas, des variations considérables, c'est que la cohésion du liquide que ce gaz tend à former, fait sentir son influence.

En généralisant ce fait, il en conclut que l'affinité réciproque qui peut produire l'état solide doit être considérée comme une force qui agit non seulement lorsque l'état solide se manifeste, mais encore avant ce terme ; de sorte que toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide, soit par une séparation, soit par une combinaison, il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquièrent l'état solide, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant.

Action d'un acide sur un sel neutre. — Berthollet passe ensuite à l'action des acides sur les sels neutres.

Lorsqu'un sel neutre est dissous et qu'on ajoute un acide à sa dissolution, ou lorsqu'on opère sa dissolution par le moyen d'un acide, celui-ci déplace partiellement l'acide combiné, l'un et l'autre agissent sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse, comme si la combinaison n'eût pas existé.

Les deux acides qui entrent dans la combinaison parviennent au même degré de saturation, ils se partagent la base proportionnellement à leur masse chimique, une partie de l'acidité du premier devient libre, de sorte que la saturation commune est égale à celle qu'on aurait obtenue si l'on eût employé une quantité d'un seul acide qui eût égalée par sa capacité de saturation les deux qui sont en action.

Lors donc que deux acides agissent sur un alcali, il s'établit un équilibre de saturation défini par les produits

de la quantité de chacun des deux acides, par sa capacité relative de saturation.

Mais supposons que l'un des corps obtenus soit insoluble dans les conditions où l'on opère, il en résulte deux composés, soumis à des influences opposées : l'un est formé de la combinaison insoluble, et l'autre de la combinaison soluble avec excès d'acide ; cet excès d'acide épuise son action sur la substance insoluble, et le résultat final dépend de l'insolubilité du composé, comparée à l'énergie de l'acide ; mais comme l'action des acides est proportionnelle à leur quantité, en augmentant la quantité de l'acide qui s'oppose à l'insolubilité, on peut diminuer celle du précipité, ou même la faire disparaître totalement, de sorte que le précipité se redissout par addition d'un excès d'acide, exemple quand on précipite du chlorure de calcium par l'acide oxalique.

Berthollet étudie ensuite l'action d'une base alcaline sur un sel neutre, et constate qu'elle est soumise aux mêmes lois que l'action des acides. Pour le prouver, il fait un mélange à parties égales de soude et de sulfate de potasse dissous dans l'eau.

Si l'on évaporait lentement, en recueillant les produits successifs qui se déposent, comme le sulfate de potasse est beaucoup moins soluble que la soude, il cristalliserait d'abord, entraînant la plus grande partie de l'acide sulfurique, tandis qu'il resterait un résidu incristallisable de soude avec un peu de sulfate de potasse.

Aussi pour démontrer que l'acide sulfurique a enlevé une partie de la soude, il évapore à sec le mélange et reprend par l'alcool. Comme l'alcool dissout à peu près aussi facilement la soude que la potasse, sa présence ne change pas le résultat de l'action de l'acide et des deux alcalis ; il dissout donc les alcalis libres, en laissant un résidu formé de sulfate de potasse et de sulfate de soude.

Si l'un des deux composés qui se forment est insoluble, la cohésion intervenant à son tour, peut modifier profondément les effets de l'affinité.

Précipités produits par les acides ou les alcalis. — Passons alors à l'étude des précipités produits par les acides ou les bases. Berthollet entrevoit bien que la précipitation d'un sel par une base peut avoir lieu pour deux raisons différentes : soit parce que le nouveau sel résultant de la combinaison de l'acide et de la nouvelle base jouit d'une insolubilité que ne possédaient pas les éléments séparés, comme par exemple la baryte et l'acide sulfurique ; soit parce que la première base était insoluble, et que l'acide avec lequel elle était combinée la maintenait seul en dissolution, exemple l'azotate de chaux.

Mais il se trompait complètement sur la nature et le mode de formation de ces précipités.

Il admettait que quand on fait agir un alcali sur un sel soluble d'une base insoluble, l'insolubilité de cette base (qui avait besoin de tout son acide pour rester dissoute), s'accroît jusqu'à ce que la séparation se fasse ; l'acide se divise entre l'alcali et la base insoluble, en raison des forces qui sont en action ; de sorte qu'il se fait deux combinaisons, l'une soluble, l'autre insoluble.

D'expériences inexactes, il déduisait que le précipité contenait encore une partie de l'acide.

Ainsi en précipitant la magnésie ou l'alumine de leurs sulfates par la potasse, lavant avec soin le précipité, et le redissolvant dans l'acide chlorhydrique, il constatait la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur, au moyen de la baryte.

Cet acide sulfurique provenait évidemment de l'impureté des réactifs. Il a opéré également sur le sulfate de mercure que l'eau décompose en sels basiques.

Il avait reconnu ce fait, exact seulement dans quelques-uns des cas où il s'était placé, que la composition des précipités variait avec la concentration des liqueurs et le degré de saturation de l'acide. Il en tirait cette conclusion erronée, que les proportions de base et d'acide du précipité se modifiaient incessamment pendant toute la durée de la précipitation. Les précipités que Berthollet obtenait étaient des mélanges de sels basiques, en proportions variables suivant la dilution des liqueurs.

Ces expériences inexactes avaient conduit Berthollet à nier les lois des proportions définies et à n'admettre que des combinaisons en proportions variables, réglées par les lois qui régissent l'antagonisme de la cohésion et de l'affinité.

Mais à côté de ces exemples erronés, Berthollet en cite d'autres plus exacts pour montrer qu'on ne saurait voir dans les phénomènes chimiques le jeu des affinités électives :

Si, par exemple, on traite par un alcali une dissolution de phosphate de chaux dans un acide, l'acide dissolvant étant neutralisé, le phosphate de chaux redevient insoluble. Tandis qu'en traitant par l'acide phosphorique du chlorure de calcium, une portion seulement de la chaux est précipitée à l'état de phosphate, l'autre portion reste dissoute à la faveur de l'acide chlorhydrique qui atténue l'effet de la cohésion ; on ne pourra par suite voir les effets complets de cette dernière, c'est-à-dire la précipitation totale du phosphate de chaux, qu'après la neutralisation de l'acide.

Action réciproque des combinaisons neutres. — Berthollet examine ensuite l'action réciproque des combinaisons neutres.

Ces combinaisons résultant de l'action d'un acide sur

une base qui se saturent réciproquement, ne peuvent plus jouir des propriétés acides ou alcalines. Leurs propriétés caractéristiques ont fait place à des propriétés nouvelles, différant complètement de celles de leurs générateurs.

La précipitation est due, dans ce cas, à l'accroissement de la force de cohésion dans les nouveaux produits qui peuvent résulter. Il reprend ici une idée qu'il a déjà émise plus haut :

« Dans le mélange de substances liquides, les combinaisons qui doivent jouir d'une force de cohésion capable de les séparer, doivent se former et se séparer, par la même raison que l'eau mêlée d'alcool s'en sépare pour se congeler ; mais de même que dans cet exemple il faut un plus grand degré de froid pour congeler l'eau, l'action réciproque des autres substances doit diminuer les effets de la cohésion. »

Il cite ensuite un certain nombre d'exemples pour appuyer sa théorie : Quand on traite un sel soluble de chaux par un sulfate soluble, on voit se former un précipité de sulfate de chaux peu soluble.

De même si à une solution de sulfate de chaux, qui contient cependant peu de ce sel, on ajoute un sel soluble de baryte, on voit se former un précipité de sulfate de baryte, beaucoup moins soluble que le sulfate de chaux.

Dans les deux cas qui précèdent, la cohésion du sulfate de chaux et surtout celle du sulfate de baryte sont très grandes, et l'emportent sur l'influence dissolvante des acides que l'on pourrait introduire dans la liqueur.

Il n'en est plus de même quand on fait agir des sulfites alcalins sur un sel de chaux ou de baryte. En effet, il se forme bien alors des précipités de sulfites de chaux ou de baryte, mais ces derniers sels ont une cohésion faible qui cède aux acides, de sorte que l'on ne pourrait précipiter par l'acide sulfureux, un sel de chaux ou de baryte.

Dans son ouvrage sur la *Recherche sur les lois de l'affinité*, Berthollet avait formulé ces mêmes idées d'une façon plus expresse :

« Que l'on parcoure, dit-il, toutes les décompositions connues qui sont dues aux affinités complexes, et l'on verra que c'est toujours aux substances qui ont la propriété de former un précipité, ou un sel qu'on peut séparer par cristallisation, qu'on a attribué un excès d'affinité sur celles qui leur sont opposées; de sorte qu'on peut prévoir par le degré de solubilité des sels qui peuvent se former dans un liquide, quelles sont les substances dont Bergman et d'autres savants chimistes auront prétendu représenter les forces dans des tableaux symboliques, en attribuant toujours une supériorité d'affinité aux deux substances qui doivent former une combinaison insoluble relativement à la quantité du dissolvant. »

Cet effet peut être modifié par différentes circonstances, telle que la grande différence de solubilité des deux sels du couple ; il peut alors se produire des phénomènes complexes.

Quand le sel le plus soluble se forme en quantité prépondérante, il s'en sépare tout d'abord une partie, puis les autres composés se déposent successivement dans l'ordre inverse de leur solubilité. Le sel le moins soluble qui est resté dissous, peut épouver un accroissement de solubilité en présence de l'autre ; il peut donc s'accumuler dans les eaux mères pendant que le sel le plus soluble cristallise. Ce dernier cesse cependant de se déposer quand l'action de l'autre sel augmente sa solubilité; à ce moment le sel le moins soluble cristallise de nouveau.

Ainsi, si on évapore un mélange de dissolutions de sulfate de potasse et d'azotate de soude, il cristallise d'abord du sulfate de potasse, puis quand la proportion

de ce dernier a été suffisamment diminuée, il cristallise du nitrate de potasse en petite quantité.

On peut aussi avoir des sels doubles, ainsi qu'on le constate par évaporation d'un mélange de quantités égales de sulfate de potasse et de chlorure de magnésium. On obtient d'abord du sulfate de potasse, puis un sulfate double de magnésie et de potasse, plus soluble que le sulfate de potasse.

En outre, les variations de température permettent d'obtenir des résultats différents suivant les mélanges sur lesquels on opère. C'est ainsi que le chlorure de potassium est peu soluble à froid, et beaucoup plus soluble à chaud, tandis que le chlorure de sodium est aussi peu soluble à chaud qu'à froid, ce dernier pourra donc se former et se précipiter à chaud.

Les sels n'existent pas dans la solution, à l'état sous lequel ils se précipitent, ils ne prennent cet état que pour se précipiter : « L'action réciproque s'exerce au moment de la cristallisation, comme si les sels préexistaient, ou comme si après avoir formé ceux qui doivent cristalliser, on les eût mis directement en dissolution »

Berthollet pensait donc qu'en principe les sels neutres en solution ne réagissent point les uns sur les autres tant qu'il n'y avait aucune manifestation physique telle que la précipitation ou la cristallisation. Il admettait cependant quelques restrictions, car il avait observé que le précipité donné par l'acide carbonique sur l'eau de chaux disparaît par l'action du chlorure de potassium ou du sulfate de potasse.

Il admet alors que l'action mutuelle des deux sels l'emporte sur la force de cristallisation. Mais il ne saurait voir une action préalable des deux sels l'un sur l'autre, par échange d'acides et de bases.

Si l'on emploie un mélange de deux sels neutres, la

saturation ne saurait y jouer aucun rôle et les précipitations n'ont lieu que par la force de cohésion qui est absolument différente :

« On a confondu les effets de la saturation, qui sont un résultat indépendant de l'état solide ou liquide, avec ceux de l'action réciproque de leurs parties intégrantes et de la force de cohésion qui leur est propre, et l'on a cherché à représenter par des nombres, la force des acides qui choisissaient leurs bases, pendant que les séparations ne s'opèrent qu'en raison de la solubilité de chaque combinaison. »

Il cherche ensuite à faire voir que la saturation ou l'affinité réciproque des acides et des bases n'intervient pas dans les phénomènes de double échange entre des sels neutres :

« Je me suis assuré par mes propres expériences, dit-il, que l'état de saturation n'éprouvait pas de changement, lorsqu'on mêlait les différents sels neutres qui produisaient des précipités, ou dont on retirait par la cristallisation des sels qui avaient fait un échange de base, pourvu qu'on n'employât pas de sels métalliques, dans lesquels cette correspondance de saturation ne paraît pas exister. (Recherches sur les lois de l'affinité.) »

En résumé, nous voyons par ce qui précède que Berthollet admit que toutes les réactions chimiques avaient lieu sous l'influence de la capacité de saturation, qui détermine le partage des acides et des bases dans une dissolution. Ainsi dans une dissolution renfermant plusieurs acides et plusieurs bases, les acides se partageront les bases proportionnellement à leur quantité et à leur capacité de saturation, c'est-à-dire proportionnellement à ce que Berthollet appelle leur *masse chimique*.

La capacité de saturation d'un corps est donc l'inverse de son équivalent, en admettant que ce corps soit mono-

basique si c'est un acide, ou monoacide si c'est une base.

La quantité du corps qui entre en jeu étant représentée par le nombre d'équivalents de ce corps, il s'ensuivra que la masse chimique telle que l'entendait Berthollet sera le produit du nombre d'équivalents du corps par l'inverse de son équivalent.

Les acides et les bases ont les uns pour les autres une affinité qui ne dépend que de leur masse chimique. Cette affinité est par suite indépendante de la nature de l'acide ou de la base.

Cependant les effets de cette affinité peuvent être modifiés par la cohésion ou l'expansibilité du calorique dont la grandeur est variable, mais dont l'influence est presque toujours prépondérante.

Une conséquence de cette manière de concevoir l'affinité, fut d'admettre que les combinaisons peuvent s'accomplir en proportions quelconques. « L'action chimique s'exerce en raison de l'affinité réciproque des substances et des quantités qui se trouvent dans la sphère d'activité; elle diminue en raison de la saturation, et il n'y a point de terme où elle détermine des proportions; c'est dans les forces qui lui sont opposées qu'il faudra chercher les limites des proportions qu'elle forme, et celles de sa puissance. »

La combinaison serait donc ainsi que nous l'avons vu au commencement, un phénomène analogue à la dissolution; elle ne suit la loi des proportions définies que quand l'affinité se trouve limitée par la cohésion.

III

Les idées de Berthollet après avoir régné quelque temps sans opposition dans la science ne tardèrent pas à soulever de nombreuses objections.

Thénard entrevit ce que les hypothèses de Berthollet avaient de hasardé et après avoir fait un parallèle entre la théorie de l'auteur de la statique chimique, et la théorie des affinités électives, parallèle dans lequel il montre les avantages de la nouvelle manière d'expliquer les faits, il ajoute les restrictions suivantes :

« Toutefois, la nouvelle théorie n'est point à l'abri d'objections; on peut dire : 1° que rien ne prouve que l'affinité d'un acide pour un oxyde soit proportionnelle à sa capacité de saturation ; 2° qu'il paraît même que cela n'est point; 3° qu'on suppose que la cohésion peut s'exercer entre les particules d'un corps qui n'est point formé, et qu'il est difficile d'admettre cette supposition. »

Il admit, contrairement à Berthollet, qu'un acide fort peut chasser un acide faible, totalement et sans intervention de la volatilité ou de l'insolubilité : dans l'action d'un acide sur un sel en dissolution, les acides antagonistes ne se partagent pas toujours la base proportionnellement à leur masse chimique ; l'acide le plus fort tendant à s'emparer de la base. Si l'on verse de l'acide sulfurique dans une solution chaude de borax, à laquelle on a ajouté de la teinture de tournesol, celui-ci se colore en rouge vineux. Il n'y a donc pas partage proportionnel aux masses chimiques en présence, mais déplacement total de l'acide faible.

Gay-Lussac publia sur les mêmes questions, plusieurs mémoires importants, dans lesquels il discuta avec beaucoup de sagacité, les conclusions de Berthollet : Après avoir rappelé que d'après cet auteur, la cohésion existe non seulement au moment où elle se manifeste par ses effets, mais même longtemps avant qu'elle devienne effective, et que Berthollet s'appuie pour le démontrer sur les variations qu'éprouve le coefficient de dilatation des gaz au voisinage du point de liquéfaction, Gay-

Lussac montre que ce raisonnement reste sans fondement dès que l'on considère qu'il n'y a pas un terme constant, pour le changement d'un liquide en gaz et réciproquement, qu'au contraire, ce changement est incessant, à toutes les températures et sous toutes les pressions.

On peut admettre que la cohésion commence à agir avant la cristallisation d'un sel, mais non qu'elle agisse quand le sel n'existe pas encore.

Gay-Lussac s'attacha ensuite à démontrer que la cohésion n'exerce pas d'influence sensible sur les phénomènes de la volatilisation et de la dissolution. Il fit voir par des expériences directes que la force élastique de la vapeur d'eau augmente progressivement depuis — 20° jusqu'aux températures supérieures à 0°, sans variation par le passage de l'état solide à l'état liquide : « la force élastique de la glace à 0° est rigoureusement égale à celle de l'eau à la même température », bien que la cohésion de la première soit bien supérieure à celle de la dernière.

Après avoir montré que les forces élastiques des vapeurs ne varient pas brusquement par le passage de l'état solide à l'état liquide, Gay-Lussac fait voir que la solubilité n'est pas non plus affectée par ce même passage : la paraffine, les acides gras solides, ne présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide.

De même la solubilité dans l'alcool d'un liquide comme l'huile, se comporte comme celle d'un corps solide, bien que sa cohésion soit très faible.

Même les substances gazeuses, telles que le chlore, ne présentent pas d'altération dans la progression de leur solubilité, au moment de leur changement d'état.

Aussi, Gay-Lussac pense-t-il que la cohésion n'a rien à voir, en général, dans la dissolution, la précipitation d'un sel étant due, non à la cohésion qui le sollicite de

prendre l'état solide, mais à l'impossibilité pour le dissolvant de le maintenir en dissolution.

Berthollet comparait la combinaison à la dissolution : Gay-Lussac objecte que la dissolution varie à chaque instant avec la température, tandis que la combinaison n'obéit pas sensiblement à ces variations, d'où une différence capitale entre les deux phénomènes.

Berthollet croyait que lorsqu'un corps en précipite un autre, ce n'est pas toujours l'indice d'une supériorité d'affinité ; mais que la décomposition est déterminée par la cohésion que doit prendre le précipité. Pour Gay-Lussac, la précipitation est constamment la preuve d'une plus grande affinité, la cohésion ne faisant que l'accuser en rendant sensibles ses effets.

Prenons par exemple, l'action d'une dissolution de sulfate de soude sur une dissolution de nitrate de chaux ; il se fait un précipité de sulfate de chaux, tandis qu'il reste en dissolution de l'azotate de soude.

Bergman expliquait ce résultat en disant que la somme des affinités divellentes qui sont en jeu l'emporte sur celle des affinités quiescentes.

Suivant Berthollet, il y a double décomposition, parce que le sulfate de chaux est le plus cohérent des quatre sels que l'on peut concevoir dans le mélange, avant toute précipitation. Bien que le sulfate de chaux n'existe pas encore, la cohésion qu'il doit prendre en détermine la formation ainsi que la séparation.

« Cette explication, dit Gay-Lussac, n'a jamais paru satisfaisante. Tant que le sulfate de chaux est censé ne pas exister dans la dissolution, la cohésion qu'il devra prendre ne peut être invoquée pour expliquer sa formation et sa précipitation ; on ne peut non plus et pour les mêmes raisons invoquer l'insolubilité ; elle ne détermine pas l'échange comme cause première, elle ne fait que le

rendre sensible, effectif, quand il a été opéré, en déterminant la séparation de ses produits.

Quelle est donc la cause qui préside réellement aux échanges dans la décomposition par double affinité?

Je rappellerai que la solubilité d'un solide n'est pas affectée par la différence d'attraction moléculaire entre l'état solide et l'état liquide ; l'échange ne saurait en être affecté non plus.

Berthollet admet que l'échange des bases et des acides peut être déterminé, en outre de l'insolubilité, par la différence de fusibilité, de densité, de volatilité. Or dans le cas de différence de volatilité, on ne peut invoquer l'affinité réciproque des molécules comme pour un solide.

Puisque l'échange n'est pas déterminé par ces causes et que ces dernières opèrent des séparations, il faut que l'échange les précède, et on ne peut satisfaire à ces causes de séparation qu'en admettant qu'au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases et réciproquement ; peu importe l'ordre de combinaison, pourvu que l'acidité et l'alcalinité soient satisfaites, et elles le sont, quelque permutation qui s'établisse entre les bases et les acides.

Ce principe d'indifférence de permutation (*d'équipollence*) établi, les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange des deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers ; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité, etc., sera plus prononcée pour les nouveaux sels que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équi-

libre et séparation d'un sel et quelquefois même de plusieurs. »

Gay-Lussac fait voir que l'échange peut avoir lieu sans précipitation, par des expériences concluantes. Ainsi, un mélange de dissolutions d'acétate de soude et de sulfate de protoxyde de fer dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré donne un précipité de sulfure de fer, ce qui indique qu'il existait de l'acétate de fer dans la liqueur.

Bien que l'hypothèse émise par Gay-Lussac ne soit pas exacte ainsi que les mesures thermiques l'ont démontré comme nous le verrons plus loin, elle porta néanmoins un coup décisif aux théories de Berthollet.

L'idée de la séparation des acides et des bases en dissolution fut imposée à l'attention de tous les chimistes.

CHAPITRE II

I

Dulong publia en 1812 un important travail sur l'action des carbonates solubles, sur les sels insolubles. Il découvrit que les sels insolubles peuvent donner lieu à des phénomènes de double composition, au contact des sels solubles, toutes les fois que l'un des sels formés dans la réaction est lui-même insoluble.

Dans tous les cas étudiés par ce savant observateur, il trouve qu'il se forme un carbonate insoluble de la base du sel primitivement insoluble, et un sel alcalin ayant le même acide que le premier sel. Il constate de plus, que toutes les décompositions de ce genre ne sont que partielles tant que le carbonate alcalin n'est pas en grand excès.

Dulong faisait bouillir du carbonate de potasse avec son poids ou davantage de sulfate de baryte, et constatait que quelque prolongée que fût l'ébullition, il restait beaucoup de carbonate de potasse non décomposé, et qu'il y avait dans la dissolution une quantité de sulfate de potasse correspondante à la fraction de sulfate de baryte qui avait été décomposée.

Il constata, de même, qu'en employant au lieu de sulfate de baryte, du phosphate de baryte ou de strontiane, ou de l'oxalate de chaux, etc., une partie plus ou moins considérable du sel insoluble était décomposée, et transformée en carbonate de la même base,

mais qu'arrivée à une certaine limite, la décomposition s'arrêtait, quoiqu'il restât une quantité, quelquefois très considérable, de carbonate soluble indécomposé.

En employant le sulfate de baryte en grand excès, et en ajoutant de la potasse caustique à la liqueur, il arrivait à décomposer presque complètement tout le carbonate de potasse.

Ces réactions incomplètes étaient limitées par la décomposition inverse. En effet puisque les carbonates solubles ne peuvent plus opérer la décomposition d'un sel insoluble, lorsque par l'effet de cette décomposition, l'acide de ce sel se trouve dans un certain rapport avec l'acide ou la base du carbonate non décomposé, il en conclut qu'il est probable qu'en dépassant artificiellement cette limite, il se produirait des phénomènes inverses; c'est en effet ce que l'expérience a pleinement confirmé.

Il constata de même que le sulfate de potasse employé seul, transforme partiellement le carbonate de baryte en sulfate, en se transformant lui-même en carbonate de potasse.

La limite du phénomène varie avec la nature des carbonates insolubles soumis à l'expérience ; il semble que le coefficient de décomposition des divers couples salins diffère.

Les sels solubles traités par les carbonates insolubles se précipitent soit comme carbonates également insolubles, soit comme sels basiques.

Les sels alcalins ne sont jamais décomposés entièrement par aucun carbonate.

Dulong tire de ce qui précède les conclusions suivantes :

1° Tous les sels solubles sont décomposés par les carbonates de potasse et de soude, mais l'échange mutuel

des principes de ces sels ne peut dans aucun cas se faire complètement ; ou en d'autres termes, la décomposition des carbonates n'est que partielle ; 2° que tous les sels solubles dont l'acide peut former un sel insoluble avec la base des carbonates insolubles, sont décomposés par ces carbonates jusqu'à une certaine limite qui ne peut plus être dépassée.

II

Malaguti publia en 1853 quelques recherches relatives à l'action réciproque des sels solubles et à la détermination des coefficients de partage.

Nous avons vu que Berthollet prétendait que lorsqu'on ajoute un acide à la dissolution d'un sel neutre, celui-ci partage son effet avec l'acide combiné, l'un et l'autre agissant sur la base alcaline, *chacun en raison de sa masse*, comme si la combinaison n'eût pas existé. C'est-à-dire que la quantité d'un acide nécessaire pour opérer le partage, sera d'autant plus grande que l'acide sera plus faible ; et que si les deux acides sont également énergiques, ils se partageront la base proportionnellement au nombre de leurs équivalents en présence.

Malaguti pensait que s'il en était ainsi, la décomposition résultant de l'action de deux sels dissous, doit être d'autant plus grande, que l'acide et la base les plus forts seront initialement séparés ; et si tout doit se passer comme si les deux combinaisons n'eussent pas existé, il arrivera que deux expériences inverses donneront le même résultat ; ce qui revient à dire que si l'on représente par un coefficient les quantités des sels décomposés dans deux couples salins, contenant les mêmes éléments, mais inversement distribués, les deux coefficients seront complémentaires entre eux.

C'est ce que l'expérience prouve. Voici comment Malaguti opérait : il choisissait deux sels solubles dans l'eau, ne se précipitant pas l'un l'autre, et dont un seul était insoluble dans l'alcool. Par le double échange complet ou partiel de leurs bases et acides, ils donnaient naissance à deux nouveaux sels, dont un au moins était insoluble dans l'alcool. En versant dans un grand excès d'alcool le mélange des quatre sels, il obtenait un précipité dont l'analyse quantitative lui donnait la mesure du double échange qui s'était effectué.

On peut objecter à ce mode opératoire que la double décomposition dans l'alcool peut n'être pas la même que dans l'eau, mais le fait en lui-même n'a aucune importance attendu qu'elle s'exécute selon une loi analogue.

Ainsi en versant dans l'alcool une solution contenant 1 équivalent d'acétate de baryte et 1 équivalent d'azotate de plomb, on obtient un préeipité formé de $\frac{22,5}{100}$ d'équivalent d'azotate de baryte, et de $\frac{77,5}{100}$ d'équivalent d'azotate de plomb.

Le résultat est le même si la dissolution aqueuse renferme 1 équivalent d'acétate de plomb et 1 équivalent d'azotate de baryte.

D'après les lois de Berthollet, on aurait dû obtenir, ou tout l'azotate de baryte, ou tout l'azotate de plomb, ou un mélange égal des deux sels.

Il est possible que l'aleool change la proportion des quatre sels qui existaient dans la solution aqueuse, mais l'auteur n'en constate pas moins que le résultat définitif s'accorde avec les conséquences qu'il a tirées du principe posé par Berthollet.

Il cherche à mieux faire comprendre sa pensée par l'exemple suivant :

Soient deux couples, l'un formé d'acétate de potasse, et d'azotate de plomb ; l'autre d'azotate de potasse et d'acé-

tate de plomb ; il y aura une double décomposition moindre dans le deuxième couple où l'acide fort est lié à la base forte et l'acide faible à la base faible, que dans le premier couple où l'acide fort est combiné à la base faible et la base forte à l'acide faible.

Le sens de la décomposition lui déterminera l'énergie relative d'un acide et d'une base donnés.

Il a déduit de ses expériences un tableau des coefficients de décomposition, c'est-à-dire la quantité de sel décomposé pour cent parties de sel employé.

D'après ses expériences, les coefficients de décomposition les plus élevés se rapportent en général aux couples salins où l'acide et la base les plus énergiques se trouvent initialement séparés, et parmi ceux-ci, spécialement ceux où la différence d'énergie chimique entre les deux acides ou entre les deux bases est très grande.

Malaguti a étudié également l'action des sels solubles sur les sels insolubles. Il a montré que les faits étaient en opposition avec la manière de voir de Dulong qui admettait que les phénomènes de double décomposition, entre sels solubles et insolubles, dépendaient de la cohésion du nouveau sel plus grande que celle du premier.

Malaguti fait remarquer que puisque le sulfate de strontiane est décomposé presque entièrement par le carbonate de soude, la cohésion du carbonate de strontiane doit, d'après Dulong être sensiblement plus grande que celle du sulfate de strontiane. Par conséquent, lorsqu'on fera agir un même sel soluble sur le sulfate et le carbonate de strontiane, la décomposition de ce dernier sel sera beaucoup moindre que celle du premier.

Or on constate que les coefficients de décomposition du sulfate et du carbonate de strontiane par un troisième sel, sont sensiblement égaux. Il en serait de même pour un grand nombre d'autres sels. L'auteur a généralisé ces

observations par une étude détaillée du même genre de phénomènes.

En faisant bouillir pendant des temps variables un mélange de sulfate de baryte et de dissolution de carbonate de soude pris à équivalents égaux, il a observé que dans les premiers moments d'ébullition, la décomposition marche rapidement, puis il y a un point d'arrêt ; ensuite il se forme plus de sulfate de baryte qu'il ne s'en décompose, etc.

Il faut compter, parmi les causes qui ralentissent la décomposition, l'obstacle apporté par le carbonate de baryte qui à mesure qu'il se forme vient recouvrir le sulfate de baryte et le dérobe à l'action du carbonate de soude : au contraire, le carbonate de baryte ainsi déposé, reste exposé à l'action du sulfate de potasse ; de là rebroussement de la courbe qui représente la marche du phénomène. Mais à mesure que le carbonate de baryte se décompose, l'abri qui masque le sulfate de baryte s'affaiblit à tel point que la décomposition du sulfate de baryte prend le dessus et le conserve pendant un certain temps, après quoi les mêmes irrégularités recommencent.

La décomposition inverse du carbonate de baryte par le sulfate de soude présente des anomalies analogues, mais qui, d'après les explications qui précèdent, sont naturellement moins marquées.

C'est pour des raisons de ce genre que, d'après Malaguti, les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins inverses, ne sont pas toujours exactement complémentaires entre eux.

Si on augmente convenablement la proportion du sel soluble primitif, le point d'équilibre ne peut plus être atteint ; l'égalité entre les décompositions et les recompositions ne peut plus avoir lieu, et par conséquent le

sel insoluble primitif disparaît complètement. Aussi décompose-t-on un équivalent de sulfate de baryte en le faisant bouillir avec six équivalents de carbonate de soude. On conçoit que dans ce cas, le carbonate de soude en excès, non seulement agit sur le sulfate de baryte vis-à-vis duquel il se trouve au commencement de l'expérience, mais il agit égalcment sur cette portion qui prend naissance en vertu de l'action réciproque du sulfate de soude et du carbonate de baryte qui se forment successivement dans la masse.

On voit que l'auteur développe les premières notions sur l'équilibre mobile et sur la vitesse de la réaction, dont l'importance a été dévoilée par M. Berthelot.

III

Expériences de MM. Guldberg et Waage. — MM. Guldberg et Waage ont repris, il y a quelques années les expériences de Malaguti, en étudiant méthodiquement l'influence du temps, des masses, de la température et des corps étrangers. Les résultats généraux ont été les mêmes que ceux obtenus par Malaguti, mais plus réguliers, ce qui tient probablement aux précautions plus grandes prises dans les expériences.

Ils ont trouvé que les essais sur la décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de potasse s'accordaient très bien ; mais que les essais sur la décomposition inverse du carbonate de baryte par le sulfate de potasse étaient assez incertains, à cause du sulfate de baryte très compact qui se dépose sur le carbonate de baryte, en empêchant l'action du sulfate de potasse sur celui-ci ; tandis que lorsqu'on agitait les flacons de carbonate de baryte, les essais s'accordaient assez bien. Ils expliquent

par la même raison, la difficulté de déterminer la limite dans la réaction entre le carbonate de baryte et le sulfate de potasse.

Ils ont constaté que la décomposition à équivalents égaux progresse assez rapidement pendant les premières heures, puis croît très lentement, surtout si la quantité d'eau est considérable.

Quant à l'influence des masses, l'expérience montre qu'en augmentant le carbonate de potasse, on accélère la décomposition du sulfate de baryte, et qu'on finit par la rendre complète. En augmentant le sulfate de baryte on accroît également la proportion de carbonate de potasse décomposé, mais l'accroissement absolu de la limite est alors beaucoup moindre, probablement parce que le corps solide n'agit que par sa surface.

L'augmentation de température accroît la vitesse de la réaction : pour arriver à l'équilibre, il faut compter par jours vers 15°, par heures seulement vers 100.°

Enfin l'influence des corps étrangers dépend de leur nature. Ainsi la formation de carbonate de baryte est augmentée par la présence du chlorure de potassium ; elle est diminuée par la présence d'une grande quantité d'eau.

Expériences de M. Gladstone. — M. Gladstone a cherché à déterminer les coefficients de partage par une méthode toute différente de celle de Malaguti. Elle repose sur la coloration intense que possèdent certains sels de fer, comparée à la coloration faible ou presque nulle de la plupart d'entre eux.

C'est ainsi que le sulfocyanure de potassium donne avec les sels de sesquioxyde de fer peu colorés tels que le chlorure, le sulfate ou le nitrate, une coloration rouge sang due à la production du sulfocyanure de fer.

Déterminant la quantité de sulfocyanure de fer formée par la coloration développée, Gladstone s'est attaché à mesurer le coefficient de décomposition dans les diverses circonstances où il s'est placé.

Le coefficient de décomposition varie, suivant la nature du sel ferrique employé. Si l'on représente par 100 la quantité de sulfocyanate ferrique formé, quand on mêle 3 équivalents de sulfocyanate de potasse, à l'équivalent de nitrate ferrique, les quantités de sel coloré qui prennent naissance quand on remplace le nitrate par le chlorure, le sulfate et l'acétate, se réduisent à 89, 4 ; 65,2 et 20.

L'influence de la masse sur la coloration n'est pas moins manifeste. Quand on ajoute progressivement des quantités croissantes de sulfocyanate de potasse à une solution de nitrate ferrique, la coloration augmente d'une façon continue, sans que la limite de la décomposition soit encore atteinte après l'addition de 375 équivalents de sulfocyanate à 1 équivalent du sel ferrique.

La quantité de nitrate ferrique restant constante et égale à un équivalent, si la quantité de sulfocyanate alcalin varie d'une façon continue, et prend successivement toutes les valeurs inférieures et supérieures à trois équivalents, quand elle n'est plus qu'une fraction d'équivalent, la quantité de sulfocyanate ferrique formé tend à devenir proportionnelle au poids du sulfocyanate de potasse et, par suite, à la plus petite des masses chimiques du couple salin, conformément à une relation générale découverte par M. Berthelot dans ses études sur l'éthérification.

Expériences de M. Raoult. — M. Raoult a employé la méthode de congélation des dissolvants pour rechercher de quelle manière une base se partage entre deux acides et un acide entre deux bases.

Supposons que l'on veuille rechercher ce qui arrive quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'acétate de soude, en quantités équivalentes, en présence de beaucoup d'eau. On sait que l'acide chlorhydrique décompose une partie de l'acétate de soude, mais quelle est la proportion décomposée ?

Si on désigne par x la fraction d'équivalent d'acide acétique mise en liberté dans le mélange, on peut exprimer la réaction par la formule :

$$C^4 H^3 NaO^4 + H Cl = x (NaCl + C^4 H^4 O^4) + (1 - x) (C^4 H^3 NaO^4 + HCl).$$

Connaissant les abaissements du point de congélation des dissolutions des corps qui figurent dans cette formule et sachant que celui produit par cette réaction est la somme des abaissements produits séparément par chacun des corps qui existent dans le mélange, on en tire :

$$x = 0{,}95$$

Donc les $\frac{95}{100}$ de l'acide acétique sont mis en liberté par l'acide chlorhydrique ; ou 1 éq. d'acétate de soude est presque entièrement décomposé par 1 éq. d'acide chlorhydrique

M. Raoult a étudié de cette façon un grand nombre de mélanges. On peut d'après M. Raoult diviser les acides en deux groupes : le premier qui présente l'abaissement moléculaire normal voisin de 40, l'autre qui présente un abaissement moindre de moitié. Le premier groupe comprend les acides forts, le second les acides faibles. « Tous les acides qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation, employés en quantité suffisante pour saturer la base, chassent à peu près complètement, de

leurs sels alcalins, les acides qui présentent la moitié de l'abaissement normal. »

Les bases solubles se partagent de même en deux groupes. Le premier qui comprend les hydrates alcalino-terreux, présente un abaissement moléculaire compris entre 33 et 48 (moyenne 39); pour le second groupe, dans lequel se trouvent réunies l'ammoniaque et les amines, l'abaissement moléculaire est moitié du précédent; il est compris entre 16 et 20 (moyenne 19). Les bases du premier groupe correspondent aux bases fortes. M. Raoult a constaté, en effet, par de nombreuses expériences fondées sur la méthode de congélation, qu'elles chassent à peu près complètement, toutes les bases du deuxième groupe de leurs sels en dissolution étendue.

Les doubles décompositions, en l'absence de l'eau, dans les systèmes homogènes formés de liquides, ont été étudiées par M. Gustavson.

Cet opérateur a fait réagir, en tubes scellés, à des températures variables, les chlorure et bromure de carbone, sur les chlorures et bromures de bore, de silicium, de titane, d'arsenic et d'étain.

Il a constaté qu'en chauffant pendant soixante jours, de pareils mélanges pris à équivalents égaux, il y a échange des éléments, mais que la transformation reste incomplète, quelle que soit la durée de l'expérience, et qu'en partant de deux systèmes inverses, on arrive à la même limite.

M. Joulin a étudié en détail, l'action des carbonates alcalins sur les dissolutions étendues des sels métalliques. Il a trouvé que la réaction donne lieu à des mélanges généralement en proportions variables d'oxyde et de

carbonate, à partir d'une certaine dilution, pour équivalents égaux ou pour un excès de sel métallique; à toute dilution pour un excès de carbonate alcalin.

Henri Rose avait déjà constaté cette décomposition des carbonates précipités avec formation d'oxyde, mais il l'attribuait à l'action de l'eau qui déplaçait l'acide carbonique. M. Joulin a montré qu'un carbonate métallique tel que le carbonate de manganèse n'est pas décomposé par l'eau, mais qu'il est décomposé par le carbonate neutre de soude, avec formation plus ou moins lente de bicarbonate.

Ces réactions expliquent ce qui se passe quand le carbonate de soude est en excès. Mais on observe que quand on emploie des équivalents égaux des deux sels ou quand le sel de manganèse est en excès, il ne se produit pas d'oxyde quand les liqueurs sont concentrées, tandis qu'il s'en produit quand elles sont étendues. Il y a donc une seconde influence, celle de la dilution qui détermine un ralentissement très grand de la réaction du corps à faible affinité, soit à équivalents égaux, soit pour un excès de l'un ou l'autre sel, ralentissement qui permet à l'action secondaire de se produire. Ainsi, il trouve que pour une dilution au $\frac{1}{1000}$, la réaction immédiate ne porte que sur la moitié des corps mis en présence, et qu'elle n'est pas complète au bout de 30 jours.

L'excès de l'un des sels ralentit extrêmement la réaction. Ainsi avec 1 équivalent d'un sel et 10 de l'autre, la réaction à la dilution seulement de $\frac{1}{10}$ n'est pas complète au bout de 14 heures, malgré l'agitation.

Recherches de MM. Berthelot et Saint-Martin. — Etant connues les lois suivant lesquelles un corps se partage entre deux dissolvants, on peut en conclure l'existence et la proportion dans une liqueur donnée, ce qui permet

d'étudier la constitution des sels dissous, et les conditions du partage des acides entre une même base.

MM. Berthelot et Saint-Martin ont employé cette méthode, en se fondant sur les faits suivants:

L'éther et l'eau se partagent suivant des lois définies, les corps qui sont solubles dans ces deux dissolvants.

L'éther n'enlève à l'eau que des traces des acides chlorhydrique et sulfurique, et aucune trace de sel alcalin.

On peut donc par suite juger de l'état d'un sel acide en dissolution, en agitant un volume déterminé d'une solution titrée de ce sel avec un volume connu d'éther.

Il peut se présenter trois cas :

1° L'eau décompose entièrement le sel acide en sel neutre et acide libre. Dans ce cas, la solution aqueuse se comporte vis-à-vis de l'éther comme si elle ne contenait que de l'acide libre.

2° L'eau décompose partiellement le sel acide, de sorte que la solution renferme un mélange de sel acide, de sel neutre et d'acide libre; alors la quantité de ce dernier enlevée par l'éther servira à calculer, à l'aide du coefficient de partage, celle qui existait à l'état libre.

3° L'eau n'exerce aucune action; l'éther restera neutre au tournesol.

Pour connaître l'état de partage d'une base entre deux acides dans une dissolution, on choisit la solution aqueuse d'un sel neutre, formée par un acide que l'éther enlève à l'eau en proportion notable ; à cette dissolution on ajoute un autre acide dont le coefficient de partage est très différent du premier, puis on agite la dissolution supposée homogène avec de l'éther et l'on détermine l'état final des deux liqueurs par une méthode quelconque.

Comme contrôle, on opère simultanément et dans les

mêmes conditions de température, avec les solutions séparées des deux acides mis en expérience, renfermant sous le même volume des poids de chacun des acides équivalents entre eux et au poids du sel dissous.

Il faut admettre que l'éther agité avec une solution aqueuse, déjà saturée d'éther, met en évidence un état préexistant, et non point dû à son action. Cette hypothèse, très vraisemblable *à priori*, a acquis un grand degré de probabilité, sinon de certitude, par l'expérience suivante, exécutée sur le bisuccinate de potasse, qui est décomposable par l'eau, et dont la quantité décomposée s'accroît avec la dilution : Si la décomposition d'un bisuccinate en acide libre et sel neutre est produite par l'eau seule, elle ne doit pas être influencée par la présence d'un excès d'éther, mais si l'éther la détermine, l'action décomposante doit croître avec la proportion d'éther, ce que l'expérience démontre être inexact.

Il résulte des recherches de ces auteurs, que les sels acides dont l'acide est monobasique se comportent tout autrement que ceux dont l'acide est polybasique, les premiers étant totalement décomposés en dissolution, tandis que les derniers ne sont que partiellement décomposés ; la quantité décomposée s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution, et la stabilité du sel acide est accrue, soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre.

Relativement au partage des acides, ils ont constaté que les acétates alcalins dissous sont à peu près décomposés entièrement par les acides forts et même par l'acide tartrique ; que l'ammoniaque ne déplace pas les alcalis de leurs combinaisons avec les acides acétique et oxalique, tandis que l'acide oxalique décompose partiellement les dissolutions de chlorure de sodium.

IV

A la suite des travaux de Thénard et de Gay-Lussac, on rejeta une partie des idées théoriques de Berthollet, surtout sur la façon dont il concevait l'affinité. Le problème du partage réel des acides et des bases dans la dissolution ne pouvant être résolu par les méthodes que la science avait alors à sa disposition, fut abandonné pour quelque temps. On admit l'existence d'un partage, tout au moins dans certains eas, et l'on reconnut que si l'intervention de la volatilité et de l'insolubilité venait à faire disparaître de la sphère d'activité un des produits de la réaction, tout partage cesse d'avoir lieu.

« Pour moi, dit Dumas, j'admettrais volontiers les idées de Berthollet, quand il s'agit d'acides ou de bases dont l'énergie est à peu près égale ; mais lorsque des corps doués d'affinités très énergiques sont en présence d'autres corps dont les affinités sont très faibles, je propose d'adopter la règle suivante : Dans une dissolution tout demeurant dissous, les affinités fortes se satisfont, laissant les affinités faibles s'arranger entre elles. Les acides forts prennent les bases fortes, et les aeides faibles ne peuvent s'unir qu'aux bases faibles. Les faits connus sont parfaitement d'accord avec cette règle de partage. »

Dumas a énoncé les lois de Berthollet sous la forme qu'elles ont conservée jusqu'à ces derniers temps.

Si l'on vient à mélanger les dissolutions de deux sels solubles, il y aura partage de chaque acide entre les bases, et de chaque base entre les acides ; d'où résulteront quatre sels différents. Tant que rien ne viendra troubler l'équilibre des acides et des bases ainsi groupés, les quatre sels subsisteront indéfiniment. Il n'en sera plus de même si l'un d'eux, par une cause quelconque, est écarté de la sphère d'activité, par suite de son insolubilité ou de

sa volatilité. Il se forme tout d'abord un partage entre les acides et les bases, et la liqueur contient à la fois quatre sels, comme dans le cas précédent. Mais cet état d'équilibre se détruit aussitôt, par l'élimination du sel insoluble ou volatil. Un nouveau partage s'effectue; mais comme l'un des quatre composants sort du champ d'action chimique à mesure qu'il se forme, la réaction se poursuit sans interruption, jusqu'à son accomplissement total.

Étant donné l'énoncé général de Berthollet proposé par Dumas, voyons quelques-unes des exceptions qui se présentent le plus souvent.

La décomposition du carbonate de chaux par l'acide sulfurique, avec dégagement d'acide carbonique est complète, même dans le cas où la dissolution est assez étendue pour que tout l'acide carbonique reste en dissolution, elle n'est donc pas déterminée par la volatilité de l'acide carbonique.

De même, la décomposition du borate de soude par l'acide sulfurique, ainsi que l'avait remarqué Gay-Lussac, est complète, même quand la dissolution est assez étendue pour que l'acide borique reste en dissolution. C'est ce que l'on reconnaît en versant dans une solution très étendue de borax, une quantité d'acide sulfurique égale à celle qui est nécessaire pour saturer la base : on a une liqueur qui contient tout l'acide borique sans trace d'acide sulfurique libre. On le constate en ajoutant de la teinture de tournesol ; elle prend la teinte rouge vineuse que lui communique l'acide borique, et non le rouge pelure d'oignon que lui donnerait une trace d'acide sulfurique.

Il se produit également des réactions contraires aux lois de Berthollet lorsqu'on traite le tartrate de chaux par l'acide sulfurique. En effet, il se forme du sulfate de chaux, moins insoluble que le tartrate de chaux. Il en

serait de même si l'on faisait agir l'acide sulfurique sur le citrate ou le malate de chaux.

L'acide oxalique devrait, d'après les lois de Berthollet, décomposer le chlorure de mercure pour former l'oxalate de mercure insoluble. C'est au contraire l'acide chlorhydrique qui décompose l'oxalate de mercure insoluble pour donner du chlorure de mercure soluble.

L'acide azotique décompose l'acétate d'argent peu soluble, pour donner de l'azotate d'argent et de l'acide acétique qui restent tous deux dissous.

De même, dans l'action des bases sur les sels, nous voyons que l'ammoniaque ne décompose pas le chlorure de calcium dissous, malgré la faible solubilité de la chaux, tandis que la soude déplace l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque et la volatilité ne sera pas la cause déterminante, car la réaction se produit tout aussi bien quand l'ammoniaque peut rester en dissolution.

L'oxyde de mercure réagit sur le cyanure de potassium, pour donner du cyanure de mercure et de la potasse tous deux dissous, tandis qu'il devrait n'y avoir aucune action, et qu'au contraire la potasse devrait précipiter l'oxyde de mercure du cyanure.

Enfin dans l'action des sels sur les sels, l'oxalate de potasse devrait d'après les lois de Berthollet précipiter le chlorure de mercure, pour donner de l'oxalate de mercure insoluble ; c'est au contraire le chlorure de potassium qui dissout l'oxalate de mercure.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I

Nous venons de voir comment Berthollet avait essayé de faire la lumière au milieu des idées confuses de ses prédécesseurs, et comment ayant constaté dans un grand nombre de cas la correspondance qui existe entre une réaction chimique et la volatilité et l'insolubilité des produits, en avait conclu que l'influence de ces propriétés physiques suffisait pour déterminer des décompositions complètes que l'énergie relative des corps en présence ne pouvait pas faire prévoir.

Thénard, Gay-Lussac, puis Dumas avaient corrigé ce que les idées de Berthollet avaient de trop absolu, et montré que la précipitation des produits formés n'était pas la cause préexistante de la double décomposition, mais n'en était que le résultat; ces restrictions avaient conduit à un nouvel énoncé des lois de Berthollet, énoncé qui a été conservé jusqu'à l'époque actuelle.

Nous avons vu comment dans le cas où il n'y a ni précipitation, ni volatilisation d'un des produits, il y a cependant partage; ce partage est-il constant comme le voulait Berthollet, quelconque comme le croyait Gay-Lussac, ou

déterminé par des lois, et nous avons décrit les recherches de Dulong, de Malaguti, de Gladstone, de M. Raoult, et de MM. Berthelot et Saint-Martin, ayant pour but d'élucider cette question.

Enfin, nous avons vu que les lois de Berthollet, bien que modifiées, ne sauraient suffire à nous donner l'explication de certains faits que les progrès incessants de la chimie nous montrent tous les jours.

Il importait de rechercher les raisons d'être de ces faits, ainsi que les lois qui régissent les actions réciproques des corps les uns sur les autres.

C'est à M. Berthelot qu'est due l'idée et la création de la méthode qui a permis de faire la lumière sur ces questions si complexes, en établissant la mesure des affinités sur une base solide : leur grandeur étant évaluée d'après les chaleurs dégagées dans la combinaison des éléments.

Nous allons exposer successivement les idées principales que M. Berthelot a développées sur ces questions soit dans son *Essai de mécanique chimique*, soit dans les nombreuses publications qu'il a faites sur ce sujet.

L'affinité chimique est la résultante des actions qui tiennent unies, deux ou un plus grand nombre de substances, dans une combinaison homogène; c'est-à-dire douée de propriétés physiques et chimiques définies, distinctes de celles des composants simplement mélangés, propriétés identiques d'ailleurs pour toutes les parties du composé.

M. Berthelot pose d'abord le *principe du travail moléculaire* :

« La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction. »

Ce principe ne se démontre pas *à priori*, mais il est fondé sur la concordance constante de ses conséquences avec

les faits observés. Au moment de la combinaison, les mouvements de translation, de rotation et de vibration dont sont animées les molécules, subissent des modifications accusées par le dégagement de chaleur qui accompagne les réactions, et correspond au travail effectué. Il en résulte que « le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison. »

Et de même, la chaleur dégagée dans une réaction est équivalente à la somme des travaux à accomplir pour rétablir les corps dans leur état primitif.

Nous allons étudier quelques théorèmes fondamentaux, dont la connaissance est indispensable pour comprendre les méthodes que M. Berthelot a appliquées avec tant de succès à l'étude des actions des acides, des bases et des sels sur les sels.

Théorème I. — « L'action réciproque des acides sur les sels qu'ils forment avec une même base, en présence de la même quantité d'eau et à la même température, peut être exprimée par la relation thermique :

$$N - N_1 = K_1 - K$$

N, N_1 étant les chaleurs dégagées par l'union séparée des deux acides avec la base, K, K_1 les chaleurs dégagées par l'action de chacun des acides sur la solution du sel formé par l'autre acide. »

Voici la démonstration de ce théorème :

Soit un système initial, formé par les deux acides séparés, A et A', à un état de dilution parfaitement déterminé, et la base B, dans le même état de dilution.

On forme deux cycles dans lesquels on unit la base aux deux acides dans un ordre différent, mais dont l'état final est le même.

Dans un premier cycle, on unit l'acide A à la base B, ce qui dégage N_1, puis on ajoute l'acide A', ce qui dégage K_1.

Dans un second cycle, on unit d'abord l'acide A' à la base B, ce qui dégage N, puis on ajoute l'acide A, ce qui dégage K.

Comme l'état final est le même dans les deux cycles, on a :

$$N + K = N_1 + K_1 \text{ ou : } N - N_1 = K_1 - K$$

Cette conclusion exige seulement que les conditions de concentration soient strictement définies et conformes aux valeurs employées dans la démonstration.

Cette relation permet de calculer la distribution relative d'une base entre deux acides, pourvu que la base dégage des quantités de chaleur différentes en s'unissant avec eux.

Soit, par exemple, l'action de l'acide azotique sur le carbonate de soude, en présence d'un volume d'eau tel que tout l'acide carbonique qui pourrait se produire demeure dissous.

On constate que la réaction du carbonate de soude dissous sur l'acide azotique, dégage la même quantité de chaleur que si l'on combinait la soude avec l'acide azotique, après l'avoir separée de l'acide carbonique, dans les mêmes conditions de température. Il y a donc un déplacement total de l'acide carbonique, même en présence d'une quantité d'eau suffisante pour le retenir tout entier.

Et de plus, dans le cas que nous venons de citer, il ne s'est produit aucune compensation résultant de l'action de l'eau sur les deux sels neutres, ou sur les deux acides pris isolément, attendu que la dilution employée ne produit ni sur les deux acides, ni sur le carbonate de soude, d'effet appréciable.

Il n'a pu se former non plus de bicarbonate de soude,

ainsi qu'on s'en est assuré en faisant réagir directement l'acide carbonique sur l'azotate de soude dissous.

Théorème II. — « L'action réciproque des bases sur les sels qu'elles forment avec un même acide donne lieu à la relation thermique :

$$K'_1 - K' = N - N_1$$

K' et K'_1 étant les quantités de chaleur dégagées lorsque chacune des bases agit sur la dissolution du sel de l'autre base, à la même température. »

Ce théorème se vérifie de la même façon que le précédent.

Faisons réagir par exemple la soude sur le chlorhydrate d'ammoniaque ; les deux corps étant dissous dans la proportion de un équivalent pour 2 litres :

On trouve : $K'_1 - K' = + 1^c,12$

La mesure directe de N et N' donne : $N - N' = + 1^c,12$.

De plus nous voyons que la soude prend tout l'acide ou à peu près. En effet s'il y avait partage égal de la base entre les deux acides, ainsi que le supposait Berthollet, le dégagement de chaleur observé aurait dû être moitié moindre, soit : + 0,56.

S'il y avait équipollence comme le croyait Gay-Lussac, le mélange des deux solutions ne devrait produire ni dégagement ni absorption de chaleur.

Si au contraire la soude déplace totalement l'ammoniaque, le dégagement de chaleur devra être égal à : + 1,12. Le nombre trouvé : + 1,07 s'en rapproche beaucoup et est dans les limites d'erreurs de l'expérience, qui est : ± 0,04 ; et d'ailleurs ce faible écart peut aussi être attribué à l'action de la solution ammoniacale sur le chlorure de sodium.

La présence d'un excès d'ammoniaque n'a pas d'influence sur la quantité de chaleur dégagée, ce qui prouve que les masses chimiques n'interviennent pas.

Nous voyons donc que dans le cas de la soude et de l'ammoniaque, la base qui dégage le plus de chaleur en s'unissant à l'acide, en l'absence de l'eau, c'est-à-dire la soude, prend la totalité de l'acide, contrairement à la théorie de Berthollet.

Théorème III. — « L'action réciproque des quatre sels formés par deux acides et deux bases s'exprime par la formule :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1)$$

K étant la chaleur dégagée lorsqu'on mélange les solutions de deux sels à acides et bases différents et K_1 la chaleur dégagée lorsqu'on mélange le couple réciproque;

N et N_1 étant les chaleurs de neutralisation des deux bases par un même acide; N' et N'_1 étant les quantités analogues pour l'autre acide.

Voici la démonstration théorique de ce théorème : Supposons deux acides A et A' et deux bases B et B' au même état de dilution.

Premier cycle. — On unit l'acide A à la base B ce qui dégage N_1 et l'acide A' à la base B' ce qui dégage N'_1; puis on mélange les deux solutions obtenues, ce qui dégage K.

Deuxième cycle. — On combine l'acide A avec la base B, ce qui dégage N, puis l'acide A' avec la base B, ce qui dégage N'; puis on mélange les deux solutions, ce qui dégage K_1.

L'état final étant identique, il en résulte :

$$N + N'_1 + K = N_1 + N' + K_1.$$

De cette relation on déduit :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1)$$

Il est nécessaire de remarquer avec M. Berthelot, que K et K_1 sont des quantités très faibles quand on fait réagir les uns sur les autres des acides forts et des bases fortes, et par suite $K - K_1$ sera aussi très petit.

Il résulte de ce fait une conséquence historique importante :

Hess, qui mesura le premier la chaleur de formation des sels dissous, ayant constaté que les quantités de chaleur, dégagées par l'union des bases fortes avec les acides forts étaient voisines, avait cru que leur différences, étant de l'ordre des erreurs d'expérience, étaient négligeables, il avait par suite été conduit à les supprimer et à énoncer ce principe que : le mélange de deux sels neutres à acide et à base différents, en solution étendue, ne dégage pas de chaleur. Il désigna ce phénomène sous le nom de *thermoneutralité saline*.

Ce principe n'est pas rigoureusement exact, car l'effet thermique n'est jamais nul, ainsi que M. Berthelot l'a montré par des expériences très précises. S'il était absolu, on ne pourrait déterminer la répartition des bases et des acides dans une dissolution neutre par les méthodes calorimétriques.

« Il n'est jamais vrai d'une manière rigoureuse, et s'il se vérifie d'une façon approchée pour la plupart des sels formés par l'union d'un acide fort avec une base forte, tels que les sulfates, chlorures, azotates de potasse, soude, chaux, baryte, etc. ; il est au contraire en défaut pour les sels formés par les acides faibles et les bases faibles, tels que les carbonates, borates, cyanures, sulfures, phénates solubles ; tels encore que les sels d'ammoniaque, de zinc, de cuivre, de peroxyde de fer, etc. »

Voyons donc un exemple de ce fait.

Le mélange de dissolutions étendues de carbonate de potasse et d'azotate d'ammoniaque absorbe : — $3^c,1$, tandis

que le mélange inverse de carbonate d'ammoniaque et d'azotate de potasse ne produit aucun effet thermique.

On a donc : $K_1 - K = 3^c,1$.

Si l'on détermine directement les chaleurs de formation des quatre sels précédents dissous, leur dilution étant la même, on trouve :

$$N - N' = 4 \qquad N_1 - N'_1 = 0,9$$

Et par suite :

$$(N - N') - (N_1 - N'_1) = 3,1$$

valeur de $K_1 - K$, égale à celle calculée d'après le théorème précédent.

Le nombre trouvé correspond en outre à un double échange total des deux bases et des deux acides.

En effet, supposons qu'on sépare l'acide carbonique de la potasse, cette opération absorbera $- 12^c,9$; et qu'on sépare de même l'acide azotique de l'ammoniaque, l'absorption sera de $- 12^c,8$, soit pour les deux réunies une absorption de $- 25^c,4$. En recombinant l'acide azotique et la potasse, on aura un dégagement de $+ 13^c,8$, et de même en recombinant l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque, on aura un dégagement de $+ 8^c,5$, soit en tout de $+ 22^c,3$.

La somme algébrique des décompositions et recompositions donnera :

$$- 25,5 + 22,3 = - 3^c,1$$

quantité précisément égale à l'absorption de chaleur qui se produit au moment du mélange des dissolutions de carbonate de potasse et d'azotate d'ammoniaque. On est par suite forcé d'admettre qu'il y a double décomposition totale, l'acide fort s'unissant intégralement à la base forte, laissant la base faible à l'acide faible. L'acide fort et la base forte sont définis par comparaison avec la

base faible et l'acide faible, d'après la double circonstance suivante :

1° Que chacun d'eux est celui qui dégage le plus de chaleur en se combinant avec un même corps d'affinité opposée, en l'absence de l'eau;

2° Que le sel ainsi formé n'est pas sensiblement décomposé par l'eau.

II

Avant d'étudier l'action réciproque des sels à base et à acide différents, il importe d'examiner l'action de l'eau sur chaque sel pris isolément . c'est la donnée fondamentale de la question.

Nous allons résumer en quelques mots les principaux résultats que M. Berthelot a mis en évidence.

1° Il trouve que pour un sel neutre, formé par l'union d'un acide fort et d'une base forte, dissous dans une quantité d'eau considérable, l'équivalent dans 2 ou 4 litres d'eau, par exemple, l'influence d'un excès de base ou d'acide est nulle ; il en serait naturellement de même d'un excès de sel neutre, au même état de dilution.

Quant à l'influence de la proportion relative de l'eau, la dilution à partir d'un terme convenable ne change pas la chaleur dégagée dans la formation des sels qui nous occupent. On peut en conclure que ces divers sels ne sont pas décomposés par l'eau à la température ordinaire d'une manière notable,

2° La formation des sels des acides faibles dégage moins de chaleur que celle des acides forts, soit dans les sels anhydres, soit dans les sels dissous.

De plus l'influence de la dilution joue un rôle considérable dans la chaleur de combinaison des acides faibles avec les bases. M. Berthelot a déterminé cette variation par trois méthodes différentes :

La première en neutralisant l'acide par la base en faisant varier les proportions d'acide, de base et d'eau.

La deuxième en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée dans la dilution de la solution renfermant le sel.

Enfin une troisième méthode applicable à tout acide qui forme avec une même base deux composés salins définis, consiste à mélanger les dissolutions de deux sels du même acide formés par des bases différentes ; ou bien encore à mélanger deux sels d'une même base formés par des acides différents. Ces mélanges donnent lieu à des effets thermiques notables avec les sels formés par les acides faibles.

Il résulte de cette étude, que les carbonates de potasse et de soude sont stables en solution, que le bicarbonate d'ammoniaque l'est encore, mais que les borates sont décomposés par l'eau, ainsi que le carbonate neutre d'ammoniaque qui se décompose en bicarbonate, carbonate neutre et ammoniaque libre.

Quant aux sels formés avec les bases faibles, le degré inégal de la décomposition par l'eau des sels des diverses bases métalliques, en particulier, donne lieu à des équilibres multiples, qui jouent un rôle fondamental dans les doubles décompositions. En effet, les sels métalliques sont décomposés par l'eau d'une façon partielle et progressive, l'eau tendant à les résoudre en base et acide libre ; en outre la base et l'acide, mis en liberté, se combinent avec le sel neutre non décomposé, pour former de nouveaux sels acides ou basiques.

Ces faits sont faciles à reconnaître, quand le sel basique est insoluble, comme ceux d'antimoine et de bismuth à la température ordinaire, ou ceux de peroxyde de fer, de cuivre, de zinc, de magnésie, à 100°, etc. Mais elle n'est pas moins certaine pour les autres sels métalliques, alors que les produits qu'ils donnent sont solubles. Chacun de

ces sels, tant acides que basiques, s'unit à son tour avec le dissolvant, pour former des hydrates, stables ou dissociés. On voit par là quelle est la complexité du phénomène résultant.

M. Berthelot a étudié aussi l'action de l'eau sur les sels acides. Les recherches thermiques n'ont fait que confirmer les conclusions qu'il avait obtenues par la méthode des deux dissolvants.

De même, pour les sels doubles ; ils sont tantôt formés avec un dégagement de chaleur considérable, comme le cyanure double de mercure et de potassium, qui est formé avec dégagement de : $+ 5^c,8$ à l'état dissous, et sont alors stables dans leur dissolution ; ou bien, comme la plupart des sels doubles, ils sont formés avec de faibles dégagements de chaleur, et il est probable qu'alors ces sels doubles sont séparés en majeure partie, en leurs composants, par l'action de l'eau.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ces actions de l'eau sur les sels. Elles expliquent le mécanisme parfois un peu complexe des doubles décompositions, tel que M. Berthelot l'a mis en lumière par ses recherches.

CHAPITRE II

I. — PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM.

Toutes les conditions nouvelles de la statique chimique sont dominées par le principe du travail maximum qui permet de prévoir la formation des composés dans des conditions déterminées.

Voici l'énoncé de ce principe :

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Il est en effet facile de se rendre compte que le système qui a dégagé le plus de chaleur pour se former, est celui pour lequel la perte d'énergie est la plus considérable. Il ne pourra par suite subir de nouvelles transformations sans que l'on fasse intervenir une énergie auxiliaire.

Tandis que tout système n'ayant pas encore épuisé la quantité de chaleur qu'il peut dégager, sera encore dans la possibilité de subir certaines transformations sans aucune intervention étrangère.

Ces énergies étrangères venant presser l'accomplissement de certaines réactions chimiques sont la lumière, la chaleur, l'électricité, la désagrégation due à la dissolution, qui n'est d'ailleurs qu'une modification de l'énergie calorifique.

Quand on cherche à prévoir le sens d'une réaction d'après le principe du travail maximum, on doit rapporter

les chaleurs des composés correspondants, dans le système initial et dans le système final, au même état physique. On écarte ainsi, sans autre discussion, toutes les énergies consommées dans les changements d'état.

Le principe du travail maximum ainsi énoncé est tout à fait général, mais il n'indique pas la nécessité des réactions dont il règle la possibilité. Cette nécessité dépend du théorème suivant :

Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.

Dans ces réactions sont compris les déplacements des acides et des bases insolubles par les acides et les bases solubles, les doubles décompositions réciproques, etc.

La prévision de tous ces phénomènes chimiques se trouve ramenée à la notion du travail maximum accompli par les forces moléculaires.

M. Berthelot a établi la réalité de ces principes généraux par la discussion d'un grand nombre d'expériences, se rapportant aux phénomènes chimiques fondamentaux.

Nous allons en rappeler quelques-unes de celles ayant trait au sujet qui nous occupe.

1° En général, une base hydratée en déplace une autre dans ses combinaisons salines, lorsqu'elle produit plus de chaleur par son union avec les mêmes acides.

On a un exemple fréquent de ce fait, dans la précipitation des oxydes métalliques hydratés par les alcalis en solution :

$$AzO^5, PbO + KO,HO = AzO^5, KO + PbO, HO : + 6^c,1.$$

Si les corps primitifs étaient séparés de l'eau, on aurait eu un dégagement de : $+ 22^c,8$.

2° Un acide en déplace un autre quand il produit plus de chaleur en se combinant avec une même base.

Dans cette expérience, il faut admettre que chacun des deux acides ne peut former qu'un seul sel avec la base. Dans le cas contraire, la chaleur de formation du sel acide interviendrait, de façon à provoquer la production de ce sel, bien entendu suivant la proportion qu'il en pourrait exister dans les conditions où l'on opère.

Ces relations ne sont vraies d'une manière absolue, que si dans le calcul des chaleurs dégagées par les acides, les bases et les sels, on envisage *ces corps comme séparés des dissolvants et pris dans un même état physique*, l'état solide; enfin en les prenant sous l'état de combinaison qu'ils peuvent affecter isolément avec le dissolvant.

On peut faire voir l'influence de l'état physique des corps et des combinaisons qu'ils peuvent offrir avec le dissolvant, par l'exemple qui suit.

L'acide chlorhydrique gazeux agissant sur le cyanure de mercure sec, déplace l'acide cyanhydrique et donne du chlorure de mercure anhydre, d'après la relation :

$$HCl + Hg\,Cy = HCy + Hg\,Cl : + 5^{c},3.$$

L'acide cyanhydrique dissous, au contraire, produit l'effet inverse; il déplace immédiatement l'acide chlorhydrique du chlorure de mercure dissous, en donnant du cyanure de mercure :

$$HCy \text{ diss.} + Hg\,Cl \text{ diss.} = Hg\,Cy + HCl \text{ diss.} : + 6^{c},0.$$

Cette réaction inverse de la précédente s'explique aisément, si l'on remarque que l'acide cyanhydrique dissous dégage, en s'unissant à l'oxyde de mercure $+ 15^{c},5$; tandis que l'acide chlorhydrique étendu ne dégagerait que $+ 9^{c},5$. La différence entre ces deux nombres donne la quantité de chaleur qui doit être dégagée dans la réac-

tion inverse par voie humide; c'est ce que l'expérience constate.

Ce changement est dû à l'intervention d'une nouvelle combinaison chimique, opérée avec dégagement de chaleur, celle de l'acide chlorhydrique gazeux avec l'eau, pour former un composé défini. L'accomplissement de cette combinaison enlève à l'acide chlorhydrique une partie de son énergie, dépendant de la chaleur dégagée dans la formation de l'hydrate.

On peut encore citer un exemple remarquable du renversement des réactions; c'est la décomposition du chlorure d'argent par l'acide iodhydrique, soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous; cette réaction est l'inverse de la décomposition de l'iodure d'argent par un courant de chlore:

On ne saurait trouver de conséquences plus démonstratives du principe du travail maximum, que ces réactions inverses.

Les doubles décompositions sont une des méthodes les plus utiles pour obtenir les composés organiques complexes, parce que dans cette manière d'opérer, la conservation du type primitif est caractéristique.

Or la tendance à la conservation du type est, ainsi que l'a fait remarquer M. Berthelot, une des causes principales qui favorisent les réactions qui ne l'altèrent pas.

Mais cette seule considération est loin d'être suffisante pour rendre possible les réactions indirectes. Une condition fondamentale, inaperçue avant les recherches de M. Berthelot, est la suivante :

« *Pour qu'une double décomposition soit possible*, immédiatement et entre composés stables et non dissociés, *il faut que la somme totale des diverses réactions chimiques effectuées simultanément soit un dégagement de chaleur.* »

Il faut admettre, dans cet énoncé, que les corps réagis-

sants sont dans des états physiques comparables; autrement il faudrait tenir compte des changements d'état qui auraient pu se manifester.

Avant de pénétrer plus profondément dans l'étude thermique du phénomène des doubles décompositions, il importe de faire quelques remarques préliminaires

Nous avons vu que toute réaction chimique, effectuée sans l'intervention d'une énergie étrangère, dégage de la chaleur.

Il peut se faire cependant, que le phénomène principal soit masqué par certaines actions, consécutives ou préalables, qui se produisent en absorbant une quantité de chaleur, quelquefois égale ou supérieure au dégagement de chaleur dû au phénomène fondamental.

Ces actions consécutives ou préalables ont été rangées par M. Berthelot en deux groupes, selon qu'elles étaient d'ordre physique ou d'ordre chimique. Nous allons les étudier dans cette division, et faire voir que le principe du travail maximum leur demeure toujours applicable.

Actions physiques consécutives. — On rencontre des phénomènes de ce genre dans l'action de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, moyennement dilués, sur les bicarbonates alcalins. En effet, dans cette circonstance, il se succède deux actions différentes : d'abord une réaction chimique, qui dégagerait de la chaleur si les corps résultants conservaient l'état physique des corps primitifs; et une réaction physique consécutive, la transformation de l'acide carbonique en gaz, qui absorbe de la chaleur, et dans une proportion plus considérable que l'action chimique n'en dégage.

En général, la vaporisation de l'un des produits, ou bien sa fusion, ou les accroissements de volume des gaz sous pression constante, absorbent des quantités de cha-

leur qui doivent être retranchées de la quantité dégagée par la réaction chimique.

Il en serait de même, si au lieu de considérer les actions physiques consécutives, on considère les actions préalables.

Ainsi, en faisant réagir l'acide chlorhydrique à l'état gazeux sur un composé dissous dans l'eau, on a en trop la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Si au contraire, on introduit un sel à l'état solide dans une liqueur, il faudra ajouter au dégagement de chaleur observé la chaleur absorbée par la dissolution du sel.

Ainsi quand on fait réagir l'iode solide sur la potasse étendue, on a une absorption de chaleur, tandis qu'en rapportant la réaction aux corps séparés de l'eau, on a un dégagement de chaleur considérable.

Aussi pour comprendre ces réactions complexes, il faut d'abord considérer la réaction entre les corps séparés de l'eau; ensuite on étudie les actions de l'eau successivement sur chacun des corps pris isolément.

Actions chimiques consécutives. — Nous n'avons à nous occuper que des cas où l'énergie chimique développée par ces actions, donne lieu à une absorption de chaleur surpassant celle dégagée par le phénomène principal. Ce fait peut se produire par suite de la décomposition des composés formés.

Cette décomposition, totale ou partielle, peut être due soit à une décomposition spontanée, soit à l'influence du dissolvant.

On a des exemples de décomposition spontanée dans les corps qui étant instables, ne peuvent subsister à la température et dans les conditions où l'on opère; ils se décomposent alors avec absorption de chaleur.

Il en est ainsi quand on fait réagir les carbonates alcalins sur les sels de zinc, de cuivre, etc. Il se dépose un carbonate métallique, qui ne tarde pas à se transformer en carbonate basique avec dégagement d'acide carbonique et absorption de chaleur; cette chaleur étant empruntée à l'énergie mise en jeu par l'acte de l'échauffement.

Quand on fait réagir l'acide azotique ou tout autre acide sur un carbonate, il se passe un phénomène analogue, attendu que l'acide que l'on emploie est hydraté, et l'acide carbonique qui se dégage est anhydre. Il y a eu formation d'acide carbonique hydraté, C^2O^4, H^2O^2, par substitution d'un acide à un autre acide de même type, puis décomposition spontanée de cet acide carbonique hydraté, et d'une manière tout à fait indépendante de la première réaction.

Plusieurs faits tendent à faire admettre l'existence de cet hydrate instable d'acide carbonique, notamment la lenteur avec laquelle ce gaz se dégage de l'eau qui en contient.

D'après M. Berthelot, cette décomposition de l'hydrate d'acide carbonique serait accompagnée d'un dégagement de chaleur, « circonstance exceptionnelle, qui s'opposerait à ce que la réaction pût être renversée, de façon à donner lieu à des équilibres réversibles. »

Il se peut que la décomposition soit imputable au dissolvant. C'est en effet ce qui se passe quand on fait réagir l'acide azotique sur le sulfate de potasse dissous, phénomène qui produit une absorption de chaleur, tandis qu'il y aurait dégagement de chaleur, en l'absence de l'eau. Cette absorption est due à la décomposition partielle du bisulfate par l'eau, en acide libre et sel neutre.

Supposons deux corps en présence qui ne réagissent point, la réaction pourra s'effectuer dans certains cas ,si

on leur ajoute un troisième corps capable de se combiner avec les produits de la réaction des deux premiers. Non seulement la réaction sera déterminée par le concours d'une action secondaire fournissant l'énergie supplémentaire ; mais étant donnée une réaction qui se produit seulement à partir d'une certaine température, et qui est lente par elle-même, si l'on détermine cette réaction à l'aide d'un mécanisme auxiliaire, développant par lui-même une grande quantité de chaleur, la réaction se produira à une température plus basse et dans un temps plus court.

Une multitude de composés complexes sont formés dans des conditions de double décomposition, que l'on exprimait autrefois par le nom d'état naissant; l'énergie auxiliaire de deux éléments qui tendent à se réunir est la véritable cause de la réaction.

Nous avons un exemple de ce fait, dans la formation d'un éther mixte, par double décomposition d'un éther iodhydrique et d'un alcoolate alcalin.

Les éthers mixtes se forment avec absorption de chaleur, mais l'énergie développée dans la formation de l'iodure alcalin, suffit à déterminer leur production, et à faire en sorte que la réaction précédente se produit avec un vif dégagement de chaleur.

Le principe du travail maximum ramène la prévision des phénomènes chimiques à deux données fondamentales : la connaissance des chaleurs dégagées, dont la plus grande somme positive détermine l'action chimique proprement dite; et la connaissance de la dissociation qui rend compte des équilibres.

« Ce n'est pas à vrai dire qu'il ne se produise jamais d'absorption de chaleur dans les actions chimiques. Mais cette absorption résulte toujours des énergies extérieures, étrangères à l'affinité proprement dite. En effet, les phé-

nomènes accompagnés par une absorption de chaleur sont produits par les causes suivantes :

Soit par la dissociation, constatable séparément sur les composés fondamentaux ou sur les composés secondaires qui en dérivent.

Soit par les changements d'état (fusion, vaporisation, inégalités des condensations et des chaleurs spécifiques).

En un mot, les phénomènes endothermiques sont produits par les diverses énergies extérieures et étrangères, susceptibles d'être introduites par les lois connues de la Physique et de la Thermodynamique. » (Berthelot, Ann. Chim. Phys. (6), III, 368.)

II. — DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ACIDES

Après avoir développé quelques-uns des principes généraux de la statique chimique, nous allons étudier les applications que M. Berthelot en a faites aux déplacements réciproques des acides, en général.

« Étant donné un équivalent d'une base en présence de deux acides pris aussi à équivalents égaux, quelle sera la réaction produite ? Dans quels cas la base s'unira-t-elle avec l'un des acides exclusivement ? Quel sera cet acide ? Dans quels cas se produira-t-il un partage ? »

Tel est l'énoncé du problème résolu par M. Berthelot.

Corps anhydres. — Quand on compare deux acides monobasiques, ne pouvant former qu'un seul composé avec la base mise en présence, les déplacements seront faciles à prévoir d'après les chaleurs de neutralisation de ces deux acides pris sous un état comparable.

Par exemple, soient les acides acétique et azotique en présence de l'oxyde d'argent. En supposant tous les composés solides, on a :

$$AzO^6H + AgO = AzO^6Ag + HO : + 19^c,8$$

La formation de l'acétate d'argent donne dans les mêmes conditions :

$$C^4H^4O^4 + AgO = C^4H^3AgO^4 + HO : + 7^c,6$$

L'acide azotique dégageant : $+ 12^c,2$ de plus que l'acide acétique en s'unissant à l'oxyde d'argent, devra déplacer, et déplace en effet, complètement l'acide acétique uni à l'oxyde d'argent. Ce déplacement se constate à froid ou par distillation, bien que l'acide acétique bouille à 118° et l'acide azotique à 86°.

De même si on compare l'acide azotique et l'acide chlorhydrique dans un même état, l'état gazeux par exemple, réagissant tous deux sur l'oxyde d'argent, on constate que l'acide azotique dégage dans ces conditions $+ 22^c,8$, tandis que l'acide chlorhydrique dégage $+ 32^c,7$, et le déplacera totalement.

Dans un grand nombre de cas, la réaction est loin d'être aussi simple ; en effet, il peut souvent survenir des complications pouvant amener un partage : telles sont par exemple, la formation des sels acides ou des sels doubles, la combinaison des deux acides réagissants, etc. Il est alors nécessaire d'examiner quelles sont leurs influences dans l'effet thermique général.

Par exemple, si l'on fait réagir les acides azotique et sulfurique sur la potasse, les corps en présence étant tous supposés solides, on a :

$$AzO^6H + KHO^2 = AzO^6K + H^2O^2 : + 41^c,2$$
$$SO^4H + KHO^2 = SO^4K + H^2O^2 : + 40^c,7$$

La réaction semble douteuse, cependant le maximum thermique répond à la formation d'un bisulfate pouvant résulter d'un déplacement partiel de l'acide sulfurique par l'acide azotique, car on a :

$$SO^4H + SO^4K = S^2O^8KH : + 7^c,5$$

Il y aura par suite un maximum thermique pour la réaction :

$$2AzO^6H + 2SO^4K = AzO^6K + S^2O^8KH + AzO^6H : + 8^c,0$$

Réciproquement, l'acide sulfurique et l'azotate de potasse réagissent en dégageant : $+ 7^c,0$.

Ces faits sont conformes à l'expérience.

Mais on peut encore aller plus loin, et dire qu'un excès d'acide azotique ne saurait dépasser la formation du bisulfate, tandis que deux équivalents d'acide sulfurique suffisent pour décomposer complètement l'azotate de potasse.

Systèmes dissous : acides monobasiques. — Il faut tenir compte des quantités de chaleur dégagées par les composés séparés de l'eau, puis de l'action de l'eau pour former des hydrates définis, et de l'état de décomposition partielle en présence de l'eau.

M. Berthelot a étudié cette question par la méthode des deux dissolvants que nous avons déjà analysée, et par la méthode thermique.

Les réactions sont toujours déterminées par le signe des effets thermiques, si les corps sont rapportés à des états comparables. Mais elles peuvent être modifiées par l'action décomposante de l'eau.

Dans le cas le plus simple, celui de deux acides monobasiques à fonction unique, l'acide capable de dégager de la chaleur en décomposant le sel antagoniste, est celui qui demeure uni à la base.

Pour les sels alcalins, toutes les fois que la réaction des corps dissous dégage de la chaleur, elle conserve son caractère exothermique, quand on la rapporte à ces corps envisagés, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrates définis. Il n'y a donc pas lieu de se préoccuper des dis-

tinctions entre les états anhydre, hydraté ou dissous, des sels alcalins et des acides monobasiques.

Il n'en est plus de même pour les sels alcalino-terreux et métalliques, dont les hydrates ont une influence marquée sur les réactions.

En étudiant, par exemple, l'action de l'acide azotique et de l'acide acétique dissous mis en présence de la soude à équivalents égaux, ou ce qui revient au même, chacun de ces acides mis en présence du sel neutre de l'acide antagoniste, on constate que dans tous les cas le déplacement de l'acide acétique par l'acide nitrique donne lieu à un dégagement de chaleur, et doit être sensiblement total.

Il faut tenir compte de la formation des hydrates salins stables. Mais quand ils sont instables, on constate que leur chaleur de formation n'intervient pas pour une proportion sensible lors du partage de la base entre les deux acides. Ces hydrates instables sont ceux qui perdent leur eau dans le vide, à la température ordinaire.

On peut expliquer ce fait : ou bien en admettant que ces hydrates n'existent pas en dissolution, ou plutôt qu'ils sont en partie dissociés. L'acide fort agit sur la partie anhydre, alors une nouvelle portion de l'hydrate se dissocie en sel anhydre et eau, sur lequel l'acide fort agit encore, etc., jusqu'à destruction totale de l'hydrate salin.

Il n'y a également pas lieu de se préoccuper de la formation de sels acides, parce que ces sels sont dissociés par l'eau.

Ces effets accessoires sont probablement la cause, dans le cas qui nous occupe, d'un fait déjà observé, qu'en distillant de l'acide acétique avec du chlorure de sodium ou de l'azotate de potasse, on obtient des traces d'acides chlorhydrique ou azotique.

Rappelons les règles suivantes formulées par M. Berthelot :

« 1° La somme thermique et positive des effets évalués en l'absence de l'eau, règle la réaction des corps anhydres, aussi bien que la réaction des corps dissous; toutes les fois qu'ils peuvent être regardés comme subsistant à l'état anhydre dans les dissolutions.

2° La somme thermique et positive des effets rapportés aux hydrates définis solides que forment les acides et les sels, règle la réaction des corps dissous; toutes les fois que ces hydrates sont stables et subsistent dans les dissolutions sans éprouver de dissociation. Tels sont les monohydrates des acides et des alcalis; les hydrates de la plupart des sels terreux et métalliques, etc. »

Quand le sel forme plusieurs hydrates, c'est l'hydrate stable qui entre seul en ligne dans les déplacements réciproques.

« 3° Dans le cas où les hydrates sont dissociés, tels que la plupart des hydrates des sels alcalins, on ne doit en tenir compte, ni dans le calcul, ni dans la prévision des phénomènes, toutes les fois que la réaction des corps anhydres, ou des hydrates stables, sera telle que la portion de ces corps, éliminée dans une transformation exothermique, soit susceptible d'être régénérée indéfiniment au sein de la liqueur, par le fait même de la dissociation : or cette circonstance se présente presque toujours dans le cas des acides monobasiques. »

Les calculs thermiques doivent être exécutés, en toute rigueur, en supposant tous les corps séparés et solides, et dans l'état même qu'ils affectent au sein du dissolvant, c'est-à-dire anhydres, ou hydratés stables, ou en hydrates dissociés.

Acides monobasiques. — Opposons maintenant deux acides dont la force peut être regardée comme égale, par exemple les acides azotique et chlorhydrique.

La formation de leurs sels alcalins, les acides étant

gazeux, et les sels considérés à l'état solide, dégage à peu près la même quantité de chaleur :

$$HCl + KO^2H = KCl + H^2O^2 : + 38^c,2$$

$$AzO^6H + KO^2H = AzO^6K + H^2O^2 : + 38^c,0$$

Le thermomètre ne saurait ici plus rien indiquer de certain. Il y a cependant partage, car si l'on chauffe un chlorure avec de l'acide azotique, il distille de l'acide chlorhydrique, et le déplacement peut être total en présence d'un excès d'acide azotique. Le déplacement inverse peut aussi avoir lieu. M. Berthelot explique ces résultats par le jeu d'équilibre d'hydrates chlorhydriques et azotiques dissociés.

Acides gras. — Les phénomènes de partage sont surtout manifestes quand on oppose l'un à l'autre les acides de la série grasse.

Soient par exemple les acides formique et acétique, agissant sur les sels de soude correspondants étendus d'eau.

L'eau agissant sur chacun des deux couples, calculée dans l'hypothèse de la dilution de chaque corps par l'eau qui dissout son antagoniste, dégagerait à la même température + 0,03 et + 0,01.

Ce dégagement ne saurait résulter du déplacement de l'un des acides par l'autre, car les deux acides en s'unissant avec la soude dégagent la même quantité de chaleur. Mais il s'explique par la formation d'un formiate et d'un acétate acides de soude.

Si l'on fait réagir un acide ne donnant pas de sels acides, comme l'acide chlorhydrique, on a un déplacement total.

M. Berthelot a étudié de la même façon les couples formés par les acides formique et butyrique, formique et valérianique, acétique et butyrique, acétique et valérianique, butyrique et valérianique.

Il a trouvé que quand on fait agir sur le sel neutre d'un acide gras une petite quantité (1/6 environ) de l'acide antagoniste, il y a dégagement de chaleur, dû à deux causes : le déplacement de l'un des acides par l'autre, et la formation d'un sel acide par l'acide déplacé.

Quand on augmente la dose d'acide ajouté, l'effet thermique tend à se réduire au déplacement réciproque, et est généralement positif.

Mais dans certains cas particuliers, quand on ajoute des doses croissantes d'acides acétique ou formique à un butyrate ou à un valérate, plusieurs effets de signe contraire se succèdent :

1° Déplacement partiel absorbant de la chaleur, formation d'un sel acide avec dégagement de chaleur.

2° Nouveau déplacement avec absorption de chaleur.

3° Action de l'eau sur le sel gras qui se forme, avec dégagement de chaleur.

Il en résulte que l'effet total est sensiblement nul.

Acides monobasiques opposés aux acides polybasiques. — Les acides polybasiques peuvent donner naissance, avec une même base, à plusieurs combinaisons partiellement dissociables par l'eau, l'action d'un acide monobasique sur leurs sels produit les effets les plus variés.

1° Tantôt l'acide bibasique est déplacé d'une manière équivalente par l'acide monobasique, déplacement donnant toujours lieu à un dégagement de chaleur.

2° Ou bien c'est l'acide bibasique qui déplace entièrement l'acide monobasique avec dégagement de chaleur, tout au moins en l'absence du dissolvant.

3° Enfin il y a partage de la base entre les deux acides, avec dégagement ou absorption de chaleur.

Quand on oppose un acide fort à un acide faible, ce déplacement a lieu par suite de la prépondérance ther-

mique de l'acide fort, mais on pourrait invoquer la décomposition partielle des sels de l'acide faible en présence de l'eau.

Acides borique et chlorhydrique. — Les expériences thermiques montrent le déplacement total de l'acide borique par l'acide chlorhydrique, ce que confirme l'action réciproque qui est nulle.

Le même déplacement total a lieu de la même manière avec les borates bibasiques, et quelle que soit l'hypothèse faite sur l'état d'hydratation des acides ou des sels, la réaction demeure exothermique.

Si on oppose à l'acide borique un acide faible, tel que l'acide cyanhydrique, on constate qu'il y a partage.

Carbonates et acides dissous. — La décomposition des carbonates alcalins par les acides forts est totale, exothermique quel que soit l'état où l'on envisage les corps réagissants, et indépendante du dégagement de l'acide carbonique qui est un phénomène physique accessoire.

La réaction du carbonate de soude neutre sur les acides acétique ou tartrique est toujours exothermique, que les corps soient dissous ou séparés de l'eau, pourvu qu'on les suppose pris dans un état physique comparable.

Mais en présence du bicarbonate de soude, elle donne lieu à une absorption de chaleur, quel que soit l'état auquel on rapporte les composés. Il peut paraître difficile de concilier ce fait avec le principe du travail maximum. Toute difficulté disparaît, si l'on considère que les bicarbonates, tant à l'état solide qu'à l'état dissous sont partiellement dissociés ; ils renferment toujours une dose de carbonate de soude attaquable par l'acide acétique ou l'acide tartrique. L'équilibre étant ainsi détruit, il se reforme une nouvelle quantité de carbonate neutre que l'acide en présence décompose. L'acide carbonique mis en liberté ne pouvant régénérer le carbonate neutre en

présence de l'acide acétique, le déplacement devient total. C'est donc une réaction exothermique qui sert de point de départ au phénomène.

L'acide carbonique opposé à un acide faible dont les sels alcalins sont partiellement décomposables par l'eau, peut donner lieu à des phénomènes d'équilibre. L'action sans cesse renouvelée d'un excès de l'un ou de l'autre de ces acides détruira continuellement cet état d'équilibre, jusqu'à élimination complète de l'acide antagoniste. Il en serait ainsi dans l'action de l'acide carbonique sur les sulfhydrates.

Carbonates insolubles. — Il résulte de l'observation que contrairement aux lois de Berthollet, les carbonates insolubles sont décomposés par les acides :

1° En général, cette décomposition dégage de la chaleur quand l'acide carbonique reste dissous, et la quantité de chaleur est assez grande pour ne pas être compensée par la transformation de l'acide carbonique en gaz quand on diminue la dose de l'eau.

Il y a exception pour le carbonate d'argent et les acides azotique et acétique étendus.

2° Ces exceptions disparaissent si on ramène les deux sels à l'état solide.

3° Il est nécessaire d'envisager les sels solides à l'état d'hydrates qu'ils forment dans les liqueurs, le résultat calculé est conforme à l'observation.

4° Il faut tenir compte de l'état de décomposition propre des sels dissous de certains acides tels que les acides gras ; une portion de la base étant mise en liberté, l'acide carbonique s'y unit, de là certains équilibres et déplacements réciproques si l'on élimine le corps mis en liberté.

Acides monobasiques opposés aux acides polybasiques.

Théorie de M. Thomsen. — Etudions l'action des acides azotique et chlorhydrique sur les sulfates dissous.

La dilution étant la même (1 éq = 2 lit.), M. Berthelot a trouvé :

$$SO^4K + Az\,O^6H \text{ absorbe : } -1{,}78.$$
$$Az\,O^6\,K + SO^4\,H \text{ dégage : } +0{,}19.$$
$$SO^4K + HCl \text{ absorbe : } -1{,}92.$$
$$KCl + SO^4\,H \text{ dégage : } +0{,}37.$$

Ces nombres concordent avec ceux obtenus par Graham et par M. Thomsen. Ce dernier expérimentateur a reconnu l'existence d'un partage et en a exprimé les effets par la théorie des *coefficients d'avidité*, ces coefficients représentant le rapport d'affinité des acides pris deux à deux pour une même base.

Le partage d'une base entre deux acides pourrait être calculé quand on connaît leur avidité, c'est-à-dire le rapport caractéristique qui exprime le partage de la base entre un troisième acide et chacun des deux précédents.

Le coefficient d'avidité caractériserait l'affinité de chaque acide vis-à-vis d'une base déterminée, M. Thomsen a donné des tables de l'avidité des principaux acides.

Cette théorie est formellement contredite par les expériences de M. Berthelot : la répartition de la base entre les acides antagonistes est variable avec la proportion d'eau en présence, et la grandeur de l'avidité elle-même varie suivant les couples d'acides d'après lesquels on la calcule, ainsi que M. Berthelot l'a fait voir par de nombreux exemples.

Ainsi l'avidité de l'acide tartrique pour les alcalis étant exprimée dans la table de M. Thomsen, par le chiffre 0,05 et celle de l'acide acétique par 0,03, il en résulterait que la soude doit se répartir entre ces deux der-

niers acides dans le rapportde 5 à 3. Or, les méthodes thermique et des deux dissolvants, montrent que l'acide tartrique prend la totalité de la base.

La valeur numérique du partage peut toujours être évaluée en rapportant la réaction aux corps anhydres, et en faisant intervenir dans le cas qui nous occupe, la décom position partielle du bisulfate par l'eau. L'acide sulfurique provenant de cette décomposition transforme une partie du chlorure et de l'azotate en sulfate neutre; cette réaction inverse limite la première et s'oppose au déplacement total de l'acide sulfurique.

Redissolution par les acides des sels précipités. — Nous avons vu que d'après Berthollet, si on fait agir sur un sel dissous un acide capable de former avec la base un sel insoluble, ce dernier devra se produire à cause du partage de la base entre les deux acides, puis se précipiter à cause de son insolubilité. Il y aura par suite un nouveau partage de la base entre les deux acides, suivi d'une nouvelle précipitation.

Mais d'après la théorie thermique, il faut admettre une affinité mesurée par la chaleur dégagée par l'union des corps pris sous des états comparables. « Si les corps étaient isolés de tout dissolvant et si chaque acide ne formait avec la base qu'une seule combinaison, il n'y aurait jamais partage, contrairement à l'opinion de Berthollet; par suite l'insolubilité ne jouerait aucun rôle dans la statique chimique. Il en est ainsi, même en présence de l'eau, si aucun des composés formés en son absence n'éprouve de sa part quelque décomposition. »

Il existe des acides formant plusieurs combinaisons avec la même base; de plus un grand nombre de sels, tels que les sels acides, les sels basiques, les sels métalliques, etc., sont décomposés partiellement par l'eau. Ces cir-

constances déterminent généralement une répartition de la base entre les deux acides, ainsi que la méthode thermique nous en a donné de nombreuses preuves.

Mais s'il vient à se former une dose de sel insoluble, elle sortira du champ de l'action chimique, l'équilibre ne pourra subsister au sein de la dissolution, et nous rentrerons dans le mécanisme développé par Berthollet.

Pour décider entre ces deux théories, il faut prendre les cas où leurs prévisions soient opposées, quand par exemple chacun des acides considérés ne donne qu'un seul sel stable en présence de l'eau ; ou bien encore les cas où la formation d'un sel neutre stable donne lieu à un dégagement de chaleur qui l'emporte sur tous les autres.

Nous avons déjà vu comment M. Berthelot a montré que les acides faibles étaient totalement déplacés de leurs sels alcalins par les acides forts, même à l'état de dissolution.

Voyons comment il a fait voir que les sels insolubles peuvent être dissous par les acides forts, contrairement à la théorie de Berthollet.

L'acétate d'argent se dissout dans l'acide azotique en se transformant en azotate soluble. Cette réaction absorbe : — 3^c,5 par suite du changement d'état ; rapportée aux deux sels dissous elle est exothermique et dégage : + 2^c,0. On ne peut invoquer ici l'influence du changement de dissolvant, car l'acide employé est extrêmement dilué. L'observation directe montre d'ailleurs que la redissolution est complète, dès qu'on met en présence des équivalents égaux de sel et d'acide : *ce qui est le caractère fondamental des actions chimiques*, et les mesures thermiques prouvent que le déplacement est total.

M. Berthelot a observé des cas de partage et d'équilibre qui ne sont pas moins contraires aux lois de Berthollet. Par exemple, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur

l'oxalate de chaux. La dissolution du précipité s'effectue progressivement ; elle ne devient complète qu'en présence d'un grand excès de l'acide antagoniste.

C'est la formation de l'oxalate acide qui sert de pivot à la réaction, parce qu'elle répond au maximum thermique ; mais elle est limitée par l'action décomposante de l'eau. L'équilibre est réglé dans cette circonstance par la loi des surfaces de séparation, par suite de l'insolubilité relative de l'oxalate acide.

Ainsi, toutes ces réactions ne prennent pas leur point de départ dans l'insolubilité, mais dans le signe thermique du phénomène.

« Ces résultats peuvent donc servir de *critérium* entre la théorie de Berthollet qu'ils contredisent fréquemment, et la nouvelle théorie thermique, qu'ils confirment au contraire dans toutes ses prévisions. »

En résumé, la prévision du partage d'une base entre deux acides repose sur la connaissance de la chaleur de neutralisation des acides et de la base dans l'état solide, et de l'action de l'eau sur les corps réagissants.

1° En général, *un acide monobasique* déplace un autre *acide monobasique* qui dégage moins de chaleur que lui en s'unissant avec la base ; bien entendu, la variation ayant lieu entre les corps sous des états comparables.

La réaction peut être renversée quand on fait intervenir des acides non combinés à l'eau.

L'eau forme d'abord des hydrates définis, puis elle exerce son action dissolvante. Cette dernière action n'entre point dans nos calculs, tandis que la première concourt aux phénomènes, toutes les fois que les hydrates subsistent dans les dissolutions.

2° Un *acide monobasique* et un *acide polybasique* étant mis en présence d'une base donnée, il peut se former deux sels neutres et un ou plusieurs sels acides.

Si la chaleur de formation d'un sel neutre est supérieure à celle des autres sels, il se forme exclusivement.

3° Dans le conflit entre un *acide monobasique* et un *acide bibasique*, c'est le sel acide qui prend naissance, si sa formation correspond au maximum de chaleur dégagée.

4° Enfin, dans l'action de *deux acides bibasiques*, deux sels neutres et deux sels acides sont possibles.

Si l'un des sels neutres envisagé comme formé en l'absence de l'eau, dégage plus de chaleur que l'autre, il se forme exclusivement, même en présence du dissolvant.

« On voit par là, que le partage d'une base entre deux acides peut être prévu, si l'on connaît : d'une part, la réaction des acides et des sels en l'absence de l'eau (laquelle se calcule *à priori*, d'après la chaleur dégagée) ; et, d'autre part, l'action chimique et physique que l'eau exerce sur chacun des corps réagissants, ces corps étant envisagés séparément. En effet, l'ensemble des résultats des expériences tend à établir la proposition suivante :

La statique des dissolutions salines est réglée par la chaleur dégagée dans les réactions entre les sels et les acides, isolés du dissolvant, mais pris avec l'état réel de combinaison chimique définie sous lequel chacun d'eux séparément existerait au sein du même dissolvant ; les acides et les sels étant comparés d'ailleurs dans des états physiques semblables. »

III. — Déplacements réciproques des bases.

Les déplacements réciproques des bases unies à un même acide dans une dissolution, sont régis par les mêmes principes que les déplacements réciproques des acides.

Il peut se présenter deux cas généraux.

1° Action réciproque de deux bases solubles donnant deux sels solubles ;

2° Déplacement d'une base insoluble par une base soluble et réciproquement.

Partage d'un acide entre plusieurs bases solubles dans les dissolutions. — Nous connaissons à ce sujet les idées de Berthollet et de Gay-Lussac, idées développées au commencement de cette étude.

M. Berthelot a entrepris de soumettre ces opinions au contrôle de la méthode thermique, comme il l'avait déjà fait pour les acides.

Il a déduit de ses expériences, que la soude déplace totalement l'ammoniaque de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique.

De plus, la présence de 1,2,3, équivalents d'ammonia- en excès n'empêchent pas la décomposition totale du chlorhydrate d'ammoniaque par la soude, attendu que le dégagement de chaleur est toujours le même, tandis que, d'après Berthollet, la présence de 4 équivalents d'ammoniaque réduisant le déplacement au cinquième, la quantité de chaleur devrait être réduite dans la même proportion.

C'est donc une réaction chimique véritable, limitée à un terme défini par le rapport équivalent de la soude qui produit l'action ; c'est-à-dire qu'il s'agit du déplacement pur et simple d'une base par l'autre.

La volatilité de l'ammoniaque n'intervient pas dans cette double décomposition, puisque le déplacement a lieu en présence de l'eau.

L'ammoniaque qui joue ici le rôle de base faible par rapport à la potasse et à la soude, déplace au contraire complètement certaines autres bases solubles, telles que l'oxyammoniaque.

L'ammoniaque décompose le chlorhydrate d'aniline à froid, tandis qu'à chaud l'aniline déplace l'ammoniaque, ce qui s'explique par la décomposition des sels ammoniacaux par l'eau. Le chlorhydrate d'aniline est aussi dissocié, mais l'ammoniaque volatile s'élimine.

Déplacement d'une base soluble par une base insoluble et réciproquement. — Quand on oppose l'ammoniaque à la chaux combinée à l'acide chlorhydrique, d'après Berthollet il devrait d'abord y avoir partage, puis la chaux insoluble devrait se précipiter jusqu'à séparation totale.

Or, le contraire a lieu, la chaux se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui constitue une confirmation remarquable des principes de la thermochimie. La redissolution totale d'un équivalent d'hydrate de chaux s'opère exactement au moyen d'un équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, quels que soient les excès relatifs des quatre composants.

Lorsqu'on met en présence un sel métallique dissous et une solution alcaline à équivalents égaux, il y a, en général, précipitation de l'oxyde métallique auquel l'alcali se substitue avec dégagement de chaleur.

Ceci s'accorde avec les lois de Berthollet et avec les prévisions thermiques. Mais il en est autrement des actions inverses dans lesquelles une base insoluble déplace une base soluble en formant un sel soluble.

Soit par exemple, le cyanure de potassium étendu, mis en présence de l'oxyde de mercure : l'oxyde se dissout en même temps que la liqueur devient fortement alcaline. Or les valeurs thermiques prouvent que c'est là, à équivalents égaux, un déplacement pur et simple.

CyK étend. $+ HgO = CyHg$ étend. $+ KO$ étend. : $+ 12^c,5$.

Un phénomène de même genre est la réaction des sul-

fures alcalins sur les oxydes métalliques, lesquels en déplacent l'alcali soluble. Dans cette circonstance, un composé insoluble décompose complètement une dissolution avec formation d'un nouveau composé insoluble. La comparaison des chaleurs dégagées par la combinaison de l'acide sulfhydrique avec les divers oxydes, montre en effet la prépondérance thermique des sulfures métalliques.

Le déplacement des oxydes métalliques par la chaux ou par la magnésie, bases insolubles, est aussi une conséquence de la supériorité thermique des terres alcalines.

Il en est de même du déplacement des peroxydes par les protoxydes, ainsi que des décompositions de sels par les oxydes insolubles, signalées par Persoz : déplacement de l'oxyde de cuivre par l'oxyde d'argent, du peroxyde de fer par l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de mercure, etc.

Il peut arriver que les deux réactions réciproques soient possibles comme nous l'avons vu, par suite de la volatilité de l'ammoniaque opposée à l'aniline. Ce renversement est encore rendu possible par l'excès d'énergie des hydrates alcalins : par exemple la transformation de l'oxyde d'argent en chlorure par une solution étendue de chlorure de potassium, et la métamorphose inverse du chlorure d'argent en oxyde par une solution concentrée de potasse.

La décomposition des carbonates alcalins en solution étendue par la chaux et l'action inverse du carbonate de chaux sur les lessives alcalines sont dues très probablement à la même cause, c'est-à-dire à la chaleur dégagée dans la formation des hydrates secondaires. La première réaction, rapportée aux hydrates dissous et aux carbonates alcalins anhydres dégage de la chaleur ; et il en est de même de la seconde, rapportée aux hydrates solides et aux sels anhydres.

IV. — Doubles décompositions salines.

Après avoir étudié le déplacement d'un acide par un acide, et d'une base par une base, nous allons passer aux cas des deux déplacements simultanés, c'est-à-dire aux doubles décompositions proprement dites.

« Observons, dit M. Berthelot, que cette distinction entre les déplacements réciproques des acides dans les sels et les doubles décompositions proprement dites est plus apparente que réelle ; car les acides dissous peuvent être regardés comme de véritables sels d'hydrogène, comparables aux sels de zinc ou de fer. Mais il est plus commode et plus clair de traiter ces deux cas généraux séparément, en raison de la multitude des phénomènes qui s'y rattachent. »

Examinons d'abord ce que nous donneraient les réactions entre les corps purs, c'est-à-dire isolés de tout dissolvant.

Si l'on calcule les quantités de chaleur dégagées par les doubles décompositions entre divers couples de sels anhydres, rapportés à l'état solide, on trouve des valeurs assez considérables. Ces réactions se produiraient donc si les corps pouvaient réagir les uns sur les autres à l'état solide.

Si l'on applique le même calcul aux sels alcalins, on ne trouve au contraire que de très petits dégagements de chaleur.

D'ailleurs pour faire réagir les sels il faudrait les fondre : les chaleurs spécifiques et les chaleurs de fusion interviendraient ; il pourrait aussi se former certains sels doubles, etc.

Mais ce calcul n'est pas inutile, parce qu'en général il sert de base à la prévision des réactions entre les corps

dissous, et il peut en outre s'appliquer à des réactions telles que celles sur les chlorures acides et les composés éthérés : réactions entre un solide et un liquide.

Ainsi, l'acide acétique anhydre s'obtient par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'acétate de soude. Or cette réaction dégage : $+ 9^{c},0$.

Il en est de même de ses autres préparations : La réaction d'un seul équivalent d'eau sur le bromure d'acétyle avec formation d'acide anhydre, ne saurait avoir lieu, car elle absorberait de la chaleur. L'eau ne réagira que sur la moitié du chlorure. Tandis qu'avec le chlorure, l'effet thermique étant nul, la réaction est possible.

La réaction du chlorure de mercure sur l'iodure de potassium dégage $+ 9^{c},1$, celle de l'iodure de potassium sur le chlorure d'argent dégage $+ 14^{c}$, il y a échange réciproque entre les deux corps halogènes, parce que l'écart thermique est plus grand entre les haloïdes alcalins qu'entre les haloïdes métalliques.

Il peut aussi se former des sels doubles, dont il convient de faire entrer en ligne la chaleur de formation et leur état de dissociation.

On peut transformer un composé organique chloré en dérivé iodé par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de potassium sec, et la réaction est exothermique.

Réciproquement on peut changer un composé iodé en dérivé chloré par un chlorure métallique, et par une réaction encore exothermique :

$$C^4 H^4 (HI) + Ag\,Cl = C^4 H^4 (HCl) + Ag\,I : + 6^{c},8.$$

Ces mêmes principes expliquent les doubles décompositions employées pour former les éthers au moyen de sels métalliques et des éthers iodhydriques.

En effet, on a par exemple :

$$C^4H^4 (HI) + C^4H^3Ag\,O^4 = C^4H\ (C^4H^4O^4) + Ag\,I : + 36^{c},3.$$

Soit encore la préparation des éthers par double décomposition, au moyen des éthylsulfates ;

$$C^4H^4(S^2O^8\,NaH) + C^4H^3NaO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + S^2O^8Na^2 : +9^c,5.$$

On voit que ces doubles décompositions, dans lesquelles n'interviennent ni l'insolubilité, ni la volatilité, s'expliquent d'une façon simple par les principes de la thermochimie.

Voyons des réactions plus compliquées : par exemple la formation du carbonate d'ammoniaque au moyen des carbonates alcalins et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les composés étant secs et solides, la réaction :

$$2\,CO^2,NaO,HO + AzH^4Cl = NaCl + AzH^4O,HO,2\,CO^2 : -0^c,9.$$

Etant endothermique ne pourrait avoir lieu. Or elle s'exécute cependant, et avec une absorption de chaleur considérable due à la volatilisation du bicarbonate d'ammoniaque. Cela est dû à la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque ; les produits de cette dissociation réagissent ensuite avec dégagement de chaleur.

De même l'action du sulfate d'ammoniaque sur le chlorure de sodium est accélérée par la décomposition du premier en ammoniaque et acide sulfurique libres, ce dernier réagissant sur le chlorure alcalin.

Une interprétation semblable explique la formation des chlorures de mercure par la réaction des sulfates de mercure sur le chlorure de sodium.

Par exemple, le sulfate de bioxyde de mercure développe de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de mercure, lesquels en présence du chlorure de sodium forment du bichlorure de mercure et du sulfate de soude avec un dégagement de chaleur considérable.

Il y a donc deux réactions successives : l'une endother-

mique due à l'énergie calorifique, l'autre exothermique due au jeu régulier des affinités chimiques.

Réactions entre corps dissous et demeurant tels. — Nous avons vu que Hess avait reconnu que les alcalis dissous dégagent avec un acide donné, des quantités de chaleur à peu près égales ; il en conclut le principe de la thermoneutralité saline dont nous avons déjà parlé : le mélange de deux sels neutres en solution étendue, ne donne lieu à aucun effet thermique.

La thermoneutralité se vérifie d'une manière approchée pour les mélanges des sels formés par les acides forts unis aux bases faibles ; elle est inexacte pour les sels formés par les acides faibles et les bases faibles, c'est-à-dire ceux que l'eau décompose partiellement.

Elle est aussi absolument inexacte quand on fait réagir un sel formé d'acide fort et base faible sur un sel formé d'un acide faible et d'une base forte, exemple :

$$K\,Cy + Hg\,Cl \text{ dégage : } + 16^{c},7.$$
$$K\,Cl + Hg\,Cy \text{ dégage : } + 0,0.$$

les dilutions étant les mêmes.

D'une façon générale, il paraît y avoir toujours action réciproque, dans le mélange de deux sels ; mais elle ne se traduit pas par des effets thermiques notables, tant que les sels primitifs ou résultants sont stables en présence de l'eau.

Il n'en est pas de même quand les liqueurs peuvent engendrer des sels décomposables ; les phénomènes thermiques qui s'accomplissent alors indiquent que les acides forts s'unissent plutôt aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles, de telle sorte que le sel le plus stable, et par suite le moins stable, se forment de préférence.

Par exemple, le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse en dissolution, donnent du sulfate de potasse et du carbonate d'ammoniaque, avec absorption de 3^{c},0.

Ce résultat s'explique en admettant que le sulfate d'ammoniaque éprouve une trace de décomposition en acide et alcali libres. L'addition de carbonate de potasse trouble l'équilibre, l'acide sulfurique forme du sulfate de potasse, car il ne peut subsister en présence du carbonate, ainsi que M. Berthelot l'a montré. Une nouvelle proportion de sulfate d'ammoniaque se décompose, et la réaction se reproduit jusqu'à transformation totale.

De plus le carbonate d'ammoniaque est décomposé par l'eau, plus facilement que le carbonate de potasse, l'écart thermique entre la formation des deux carbonates surpasse l'écart thermique correspondant aux deux sulfates.

Voyons quelques résultats expérimentaux.

Alcalis unis à des acides forts. — En mêlant les solutions des sels, on trouve les valeurs thermiques suivantes :

$SO^4K + NaCl$ dégage :	$+ 0,02$.
$SO^4Na + KCl$	$- 0,01$.
$SO^4K + AzO^6Na$	$+ 0,14$.
$SO^4Na + AzO^6K$	$- 0,17$.
$AmCl + AzO^6K$	$- 0,11$.
$KCl + AzO^6Am$	$+ 0,11$.

On voit que le mélange de deux sels neutres et stables donne toujours lieu à un effet thermique qui n'est pas la somme des actions exercées par l'eau pure.

La thermoneutralité n'est donc jamais rigoureuse.

La cause de ces faibles dégagements de chaleur n'est pas facile à établir d'une manière certaine. C'est la mesure de travaux physiques et chimiques complexes.

Il semble cependant qu'il se forme dans la liqueur qua-

tre sels, sans parler de leurs hydrates ou de leurs sels doubles.

Cette induction est fondée sur le fait que les deux mélanges réciproques donnent lieu, le plus souvent, à des effets thermiques de signe contraire.

Elle s'accorde aussi avec ce fait qu'une dissolution concentrée formée par le mélange de deux sels à base et à acides différents laisse déposer la même base associée à l'un ou à l'autre acide, par un faible changement de température. Il paraît difficile d'admettre que les sels qui se séparent par suite de leur moindre solubilité, ne préexistent pas dans le mélange.

Alcalis unis à un acide faible et à un acide fort. — Quand on fait réagir les sels neutres formés par l'union des acides forts et de l'ammoniaque, sur les carbonates de potasse ou de soude dissous, on constate une notable absorption de chaleur. Ils sont donc décomposés complètement, avec formation de chlorure, azotate, etc., alcalins stables, et de carbonate d'ammoniaque instable qui se décomposant dans l'eau, absorbe de la chaleur.

La réaction peut même avoir lieu entre les sels solides cristallisés.

Les sels insolubles peuvent même réagir, mais lentement, comme on le voit en faisant agir le carbonate de chaux humide sur l'azotate d'ammoniaque. Il n'en serait pas de même si on employait les bicarbonates, car ces derniers sont stables, même celui d'ammoniaque, et par suite les phénomènes thermiques seraient très faibles.

Le phénate de soude se comporte comme le carbonate, en présence des sels ammoniacaux : il est décomposé complètement ou à peu près. Il en est de même des borates et des cyanures.

Alcalis unis à des acides faibles. — Chacun des deux sels se trouve ici en partie décomposé par l'eau en base libre

et acide libre; par suite, la base libre et diluée de l'un des sels tend à saturer l'acide libre de l'autre.

Il y a un double système de réactions contraires, entre lesquelles s'établit un certain équilibre. Celui des quatre sels possibles qui dégage le plus de chaleur prendra naissance de préférence, dans la proportion marquée par sa décomposition propre en présence de l'eau, le surplus de la base sera pris par l'autre acide, jusqu'au degré compatible avec sa stabilité.

Le second sel pourra d'ailleurs être moins décomposable par l'eau que le premier, sans régler pour cela le phénomène qui dépend du dégagement thermique maximum.

Par exemple, la réaction du cyanure de potassium sur le carbonate d'ammoniaque répond à un phénomène thermique à peu près nul. Le mélange des solutions de cyanure d'ammonium et de carbonate de potasse donne lieu à une double décomposition à peu près complète, accusée par un dégagement de + 2c,18.

Avec les bicarbonates et les cyanures, il y a partage des deux bases entre les deux acides. Il en est de même dans l'action réciproque des carbonates et des phénates, des carbonates et des borates.

Dans tous les cas le double échange paraît résulter de l'action décomposante de l'eau sur les deux sels, la base libre de l'un s'unissant avec l'acide libre de l'autre.

« Toutes les fois qu'il s'agit d'un sel non décomposable par l'eau d'une manière sensible, ce sel est en général celui qui produit le plus de chaleur, lorsqu'il est produit sous la forme solide. Mais cette relation ne présente plus le même caractère exclusif, lorsque les quatre sels possibles sont tous décomposés partiellement en présence de l'eau. Dans tous les cas la formation du sel qui dégage le plus de chaleur, aussi bien que celle des autres produits, résulte de l'état de décomposition partielle des sels des

acides faibles dans l'eau : décomposition qui met en présence une certaine dose d'acide libre et de base libre, susceptibles de se combiner aussitôt avec dégagement de chaleur. »

Sels métalliques. — On peut répéter pour les sels métalliques ce qui a été dit pour les sels ammoniacaux.

Les sels métalliques dissous sont partiellement dissociés en acide libre et en sel basique. Dans le cas où le sel antagoniste est formé par l'union d'une base alcaline avec un acide faible, cet acide libre déplacera l'acide combiné à l'alcali. C'est ainsi que, lorsqu'on oppose l'acétate de soude au sulfate ferrique, la chaleur dégagée montre qu'il y a eu une décomposition presque complète. L'acide sulfurique résultant de la dissociation partielle du sulfate ferrique par l'eau réagit d'abord sur l'acétate alcalin; l'équilibre du système se trouvant rompu, une nouvelle dose d'acide sulfurique se sépare, etc., jusqu'à la transformation totale. L'oxyde ferrique libre se combine à l'acide acétique avec lequel il forme de l'acétate ferrique partiellement dissocié. La réaction est donc réglée par la formation du sulfate de soude qui répond au maximum thermique et par la décomposition des sels par l'eau qui rend cette formation possible.

Les sulfates de zinc, de cuivre, de plomb, se comportent de la même façon en présence de l'acétate de soude.

Quand on oppose les sels de protoxydes métalliques, à un sel ferrique, c'est le sel le plus stable qui tend à se former. Ainsi, l'azotate ferrique en présence d'un sel de cuivre, de zinc, de manganèse, donne un azotate de protoxyde; le couple formé par le sulfate ferrique et un acétate de protoxyde donne de même un sulfate de protoxyde.

Réaction de deux sels dissous, formant un sel insoluble. — Ces réactions donnent naissance tantôt à un dégagement, tantôt à une absorption de chaleur.

Si l'on se borne aux sels formés par les acides forts et qui rentrent dans le premier cas, on constate que le phénomène est encore exothermique, quelle que soit la manière de l'envisager.

Telles sont les précipitations des chlorure, bromure, iodure d'argent, iodure de mercure, du sulfate de baryte, de l'oxalate de chaux, etc.

Mais il y a un grand nombre de cas où la précipitation d'un sel en dissolution donne lieu à une absorption de chaleur. Exemple, le sulfate de strontiane précipité dans la réaction du sulfate de soude sur le chlorure de strontium dégage : $+ 0^c41$ à 5°, absorbe : $- 0^c,33$ à 25°, à 16° l'effet thermique est nul.

Ce n'est donc pas ici le signe thermique de la réaction qui détermine le phénomène. Mais si l'on rapporte la réaction à l'état solide et anhydre :

$$SO^4Na + SrCl = SO^4Sr + NaCl : + 7^c,1.$$

Le sulfate de chaux donne lieu à des remarques analogues, l'effet thermique étant : $- 0,21$ à 14°. Or à l'état anhydre :

$$SO^4Na + CaCl = SO^4Ca + NaCl : + 11^c,1.$$

Enfin la précipitation du sulfate de baryte qui correspondrait à un effet thermique nul à 130°, donne à l'état anhydre :

$$SO^4Na + BaCl = SO^4Ba + NaCl : + 4^c,7.$$

M. Berthelot fait remarquer que « le signe thermique de la réaction rapportée aux corps séparés de l'eau, conduit à la même prévision que celle qui résulte de la formation possible d'un précipité insoluble. »

La précipitation de la plupart des carbonates terreux et métalliques, dans les dissolutions, donne lieu à une absorption de chaleur, mais il y aurait dégagement de chaleur, si la réaction était rapportée aux corps anhydres, ou mieux à leurs hydrates stables.

La formation des précipités, toutes les fois qu'il s'agit de composés stables, est un phénomène exothermique, lorsqu'on rapporte le calcul aux corps séparés de l'eau. Il en est ainsi, quel que puisse être le signe thermique apparent dans l'état de dissolution; c'est-à-dire que la prévision du phénomène pour les corps dissous se déduit de la transformation des corps solides.

Les sels insolubles se redissolvent au contraire, par voie de double décomposition saline avec dégagement de chaleur; ou mieux, en vertu de réactions qui dégageraient de la chaleur si elles avaient lieu entre les corps séparés de l'eau.

Cette redissolution exige en général la formation d'un composé complémentaire soluble, sel double, acide ou basique.

Par exemple, quand on fait réagir le cyanure de potassium dissous sur l'iodure de mercure insoluble, il y a dissolution avec dégagement de : $+ 9^{c},4$ par suite de la formation d'un cyanure double de mercure et de potassium.

Il en est de même de la dissolution des sels insolubles d'argent dans le cyanure de potassium, avec dégagement de : $+ 5^{c},6$.

La redissolution des sels précipités de magnésie, de manganèse, de fer, de zinc, de cuivre, etc., par les sels ammoniacaux ; la dissolution de sels insolubles par l'hypophosphite de soude, l'iodure de potassium, etc., sont attribuables à la formation de certains sels doubles solubles et à la prépondérance de la chaleur qu'elle dégage.

Si le sel double est décomposable par l'eau, le précipité peut se redissoudre ; cependant cet effet peut être modifié par suite de sa dissociation en présence d'un excès d'eau. Ainsi l'iodure d'argent est dissous par l'iodure de potassium en solution très concentrée, avec formation d'un iodure double ; mais une proportion d'eau plus considérable détruisant l'iodure double, empêche la dissolution du sel d'argent.

La dissolution partielle de certains précipités résulte souvent de la formation de sels doubles décomposables par l'eau d'une façon progressive.

Quelques-uns de ces sels doubles n'ont qu'une existence temporaire, qui explique la lenteur avec laquelle se forment certains précipités.

Si l'un des sels dissous est à acide et base faibles, et par suite se trouve partiellement décomposé par l'eau en acide et base libres, le signe thermique du phénomène des corps séparés de l'eau détermine la réaction ; la précipitation des premières portions du sel insoluble modifie l'équilibre du système, et l'acide et la base libres se recombinent pour rétablir un nouvel équilibre entre le sel primitif, les produits de sa décomposition et le dissolvant. Le sel précipité ne reproduit donc pas toujours l'état de dissociation du sel à acide faible, ainsi qu'on le voit dans la précipitation des chlorures ou azotates alcalino-terreux par les carbonates alcalins.

Il peut encore se faire que le précipité diffère par sa composition du sel dissous dont il dérive. Ainsi le borate de soude très étendu donne avec l'azotate d'argent un précipité d'oxyde d'argent ; certains carbonates métalliques ne se précipitent qu'à l'état basique ; le phosphate disodique donne avec les sels métalliques un phosphate tribasique insoluble et un phosphate acide soluble.

Le système initial contenu dans la dissolution est alors

remplacé par un nouveau système renfermant un e cès d'acide. Ce nouveau système peut :

1° Ne pas réagir sur le précipité, comme dans le cas du borate de soude, et alors la précipitation de l'oxyde d'argent devrait continuer sans limite, comme si elle était produite par un alcali libre.

2° L'excès d'acide réagit sur le précipité ; cette réaction inverse modifie la composition du précipité ou en arrête la formation à une certaine limite.

Ainsi le mélange de deux dissolutions salines produit un nouveau système comprenant l'eau, les sels primitifs et les sels résultants, solubles ou non. Si les sels sont stables il n'y a aucune distinction entre les systèmes homogènes et ceux qui ne le sont pas.

Si les sels sont en dissociation, on a affaire à deux ordres de conditions : celles de l'équilibre dans le système homogène constitué par la liqueur, et celles de l'équilibre dans le système hétérogène de la liqueur et du précipité, le premier étant réglé par la loi des masses relatives, et le second par la loi des coefficients de partage.

Le phénomène initial est toujours déterminé par la réaction exothermique fondamentale ; il peut seulement être modifié par les effets consécutifs soit chimiques, tels que la déshydratation ou l'hydratation, la formation des sels doubles, les changements isomériques, soit physiques tels que la cristallisation, l'accroissement de cohésion, et dont on doit tenir compte dans la transformation inverse. Car ces actions consécutives troublent le jeu réciproque des actions contraires et s'opposent à la réversibilité du phénomène, et forcent la réaction à se poursuivre dans un sens exclusif jusqu'à l'élimination totale de l'un des composants.

Réaction d'un sel dissous sur un sel insoluble, avec for-

mation d'un sel insoluble. — La réaction peut être très nette, comme celle de l'iodure de potassium sur le chlorure d'argent qui se fait avec dégagement de : + 10c,1.

Les réactions des carbonates alcalins sur les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux, étudiées par Dulong, et dont nous avons parlé, est également conforme au signe thermique. En effet, à l'état anhydre, on a :

$$CO^3K + SO^4Ba = CO^3Ba + SO^4K : + 4^c,7$$
$$CO^3K + SO^4Ca = CO^3Ca + SO^4K : + 15,4$$

Mais d'après M. Berthelot, l'action est due surtout à l'état dissocié du carbonate alcalin, qui fournit une somme supplémentaire d'énergie :

$$KO \text{ étendu} + SO^4Ba = BaO \text{ étendu} + SO^4K \text{ dissous} : -2,7$$
$$CO^3 \text{ dissous} + BaO \text{ étendu} = CO^3Ba + \text{eau} : + 11,1$$

Dont la somme : + 8,4 montre la nécessité de la transformation.

Dans les cas qui précèdent, le système initial renferme un sel partiellement dissociable par l'eau, le carbonate alcalin, tandis que dans le système final les deux sels sont stables en présence de l'eau. Si les deux systèmes contiennent chacun un sel soluble dissociable par l'eau, il s'établira des équilibres réglés par la loi des surfaces de séparation. Les réactions exercées entre deux sels à acides forts obéissent à la même loi quand elles sont déterminées par la formation de certains sels doubles dissociables par l'eau, que le nouveau composé soit soluble ou non.

On peut citer comme type des réactions de cette nature, l'étude de M. Ditte sur la décomposition du sulfate de plomb par les chlorure, bromure, iodure et cyanure de potassium, et sur les actions réciproques. Le pivot de

cette décomposition est l'existence d'un sulfate double de plomb et de potasse, peu soluble, décomposable par l'eau. La réaction rapportée aux corps anhydres est endothermique ; mais l'absorption de chaleur est assez faible pour être compensée par la chaleur de formation du sel double. La réaction est d'ailleurs limitée par la décomposition du sulfate double en présence de l'eau.

En définitive, ici encore, le signe thermique suffit pour déterminer la réaction indépendamment de l'action du dissolvant, quand les sels sont stables. Quand ils sont en partie décomposés, il faut tenir compte de l'action du dissolvant sur chacun des composants, et faire concourir les énergies calorifique et chimique suivant les règles déjà indiquées. Les réactions des corps mélangés se déduisent, dans tous les cas, de la connaissance de la stabilité des composés, et de la quantité de chaleur maximum qui puisse être dégagée dans leurs transformations.

BIBLIOGRAPHIE

ANDREWS. — Sur la chaleur développée pendant la combinaison des acides avec les bases. *Ann. de chim. et de phys.* (3), IV, 316.

— Des variations de température qui accompagnent les substitutions basiques. *Ann. de chim. et de phys.* (3), XIV, 68.

BERGMAN. — Des affinités électives (1775).

BERTHELOT. — Essai de Mécanique chimique.

— Sur la chaleur dégagée dans les réactions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* (4), VI, 292.

— Réactions endothermiques et exothermiques. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 6.

— Sur les doubles décompositions. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 15.

— Sur l'état naissant. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 61.

— Sur les actions de contact. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XVIII, 85.

— Sur le partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXIX, 456.

— Sur les principes généraux de la thermochimie. *Ann. de chim. et de phys.* (5), IV, 5.

— Mélanges réfrigérants. *Ann. de chim. et de phys.* (5), IV, 21.

— Sur le principe du travail maximum. *Ann. de chim. et de phys.* (5), IV, 52.

— Sur la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide *Ann. de chim. et de phys.* (5), IV, 74.

— Partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* (5), VI, 442.

BERTHELOT. — Sur les affinités relatives et les déplacements réciproques. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XV, 185.

— Observations sur le principe du travail maximum. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XIV, 433.

— Recherches sur les sels doubles et sur leur rôle dans les dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XXIX, 231.

— Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XXIX, 269.

— Remarques sur le principe du travail maximum. *Ann. de chim. et de phys.* (6), III, 368.

BERTHELOT et JUNGFLEISCH. — Sur les lois qui président au partage des sels dans les dissolutions. *Bull. soc. chim.* XIII, 303 et 307.

BERTHELOT et SAINT-MARTIN. — Recherches sur l'état des sels dans les dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXVI, 43 .

BERTHOLLET. — Statique chimique (1803).

BOERHAAVE. — Elementa chymiœ (1733).

DAVY. — Philosophie chimique (1813).

H. DEVILLE. — Sur l'affinité. *Revue des cours scientifiques* (1867).

DITTE — Recherches relatives à la décomposition des sels métalliques, et à certaines réactions inverses qui s'accomplissent en présence de l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XIV, 190.

DULONG. — Recherches sur la décomposition mutuelle des sels solubles et des sels insolubles. *Ann. de chim. et de phys.* LXXXII, 273.

DUMAS. — Philosophie chimique (1836).

FAVRE. — Recherches sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, LI, 316.

FAVRE et DU QUAILLARD. — Remarques sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, L, 1150.

FAVRE et SILBERMANN. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires. *Ann. de chim. et de phys.* (3), XXXIV, 357, XXXVI, 5, et XXXVII, 406.

Fourcroy. — Système des connaissances chimiques, 1799.

Gay-Lussac. — Considérations sur les forces chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* (2) XXX, 291 et LXX, 407.

— Sur la décomposition réciproque des corps. *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXX, 291.

Geoffroy. — Table des rapports observés entre différentes substances, 1718.

Gladstone. — Sur les circonstances pouvant modifier l'action chimique. *Phil. Trans.* (1855) 179.

Graham. — Expériences sur la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques. *Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 151 et XIII, 188.

G. Gustavson. — Essai sur les réactions de double décomposition par la voie sèche. *Ann. de chim. et de phys.* (5), II, 200.

Guldberg et Waage. — Programme de l'Université de Christiania pour l'année 1867.

— Sur l'affinité chimique. *Journal für praktische chemie*, XIX, 1879.

Hess. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans l'action chimique. *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXXIV, 325.

— Recherches thermochimiques. *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXXV, 80 et (3), IV, 211 et 290.

Joulin. — Recherches sur les doubles décompositions salines. *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXX.

Kirwan. — Sur le phlogistique et les acides 1787.

G. Lemoine. — Equilibres chimiques.

Malaguti. — Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles. *Ann. de chim. et de phys.* (3) XXXVII, 198.

— Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles. *Ann. de chim. et de phys.* (3), LI, 206.

Mallard. — Action de la silice sur le carbonate de soude. *Ann. de chim. et de phys.* (5) XXVIII, 86.

Margueritte. — Recherches sur les affinités chimiques. *Comptes rendus*, XXXVIII, 304.

Persoz. — Sur l'ordre de tendance des oxydes pour les acides et

les applications qui en découlent. *Ann. de chim. et de phys.* (2), LVIII, 180.

RAOULT. — Application de la méthode de congélation au partage des acides et des bases dans les dissolutions. *Comptes rendus*, XCVI, 560.

REYNOSO. — Faits pour servir à l'histoire des doubles décompositions salines. *Comptes rendus*, 1855.

H. ROSE. — Sur l'influence de l'eau dans les décompositions chimiques. *Ann. Pogg.* LXXXII, LXXXIII, LXXXIV, et LXXXV, et *Ann. de chim. et de phys.* (3), XXXV et XLII.

THÉNARD. — Traité de chimie, 3e et 5e éditions.

THOMSEN. — *Ann. de Pogg.* CXXXVIII, 65.

TISSIER. — Sur quelques faits relatifs aux doubles décompositions. *Comptes rendus*, XLI, 362.

WURTZ. — Dictionnaire de chimie.



Paris. — A. PARENT, imp. de la Fac. de méd., A. DAVY, succ., 52, rue Madame et rue Corneille, 3.


IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE